JUL 9 1931

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BODENSTEIN-Jena, BRÄNS-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Frankfurt a. M., BORN-Göttingen, BRAUNS-Hannover, BRØNSTED-Kopenhagen, BRØNSTED-Kopenhagen, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DANYS-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FORSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HERZ-Breslau, HERZFELD-Münster, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOOS-Leipzig, KAILMANN-Berlin, KOPPEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Breslau, LANDE-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. und W. NODDACK-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RABINOWITSCH-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHEIBE-München, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SKRIKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEIGERT-Leipzig, WERTHEIMER-Kopenhagen und anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

155. BAND, 1. HEFT

MIT 80 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juni 1931

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

W. Geffcken, Über die scheinbaren Molvolumina gelöster Elektrolyte I. (Mit 19 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 4. 31) 1

M. Prosburnin und *A. Frumkin*, Über den Nullpunkt der Ladung von Silber. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 3. 31) 29

A. Frumkin, *S. Lewina* und *O. Zarubina*, Über den Zustand der Oberfläche von platinierter Kohle bei gleichzeitiger Anwesenheit von H_2 und O_2 und über die Wirkungsweise von aktiven Zentren. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 3. 31) 41

Z. W. Wolkowa und *W. S. Titow*, Viscositätsisothermen und differentiale Verdünnungswärmen von wässerigen Lösungen. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 3. 31). 51

Alexander Nikuradse, Über die Leitfähigkeit von reinen Flüssigkeiten. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 4. 31) 59

Otto Redlich und *Peter Rosenfeld*, Das partielle molare Volumen von gelösten Elektrolyten. I. (Eingegangen am 21. 4. 31). 65

Johannes Zirkler, Zum Problem der Haberschen Glaskette. (Eingegangen am 28. 3. 31) 75

B. Bruns und *A. Pilojan*, Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. VI. Der Mechanismus der Adsorption von starken Säuren durch aktivierte Kohle in einer Sauerstoffatmosphäre. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 4. 31) 77

Bücherschau.

B. Rabinowitsch, Grundbegriffe der Chemie 84
Hans Vogel und Alfred Georg, Tabellen der Ester und ihrer Derivate 84

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Ernst Jenckel, Über die Dissoziationswärme des Sauerstoffs, bestimmt aus dem Wärmeleitvermögen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 12. 5. 31.)

K. Sommermeyer, Ein empfindliches Membranmanometer. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 5. 31.)

B. Bruls, Temperaturmessungen an arbeitenden Elektroden. V. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 5. 31.)

J. N. Brönsted und *Kirsten Volqvartz*, Die Nitramidkatalyse zweiwertiger Kationenbasen. Nitramidkatalytische Studien. III. (Mit 1 Figur im Text.) Eingegangen am 1. 6. 31.)

A. Bathe, Über die Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit des Silberions durch Zusätze von Ammoniak, Aminen und Pyridin. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 1. 6. 31.)

A. L. Th. Moesveld und *H. J. Hardon*, Zur Kenntnis der Elektrostriktion. (Eingegangen am 2. 6. 31.)

Über die scheinbaren Molvolumina gelöster Elektrolyte. I[1]).

Von

W. Geffcken.

(Mit 19 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 4. 31.)

Es wird an Hand eines erweiterten und genaueren Versuchsmateriales eine von O. Masson gefundene Beziehung bestätigt und gezeigt, dass das scheinbare Molvolumen von gelösten Salzen in einem weiten Konzentrationsintervall und für alle Temperaturen sich sehr genau als lineare Funktion der Wurzel aus der Volumenkonzentration darstellen lässt.

1. Einleitung.

In einer früheren Arbeit über die Refraktion gelöster Elektrolyte[2]) war gezeigt worden, dass die Lorentz-Lorenzsche Molrefraktion R eines gelösten Stoffes sich in einfachster Weise durch den Ausdruck

$$R = \text{const}\,(\Phi + \Pi)$$

darstellen lässt[3]), wo Π eine Funktion lediglich des Brechungsindex und der Konzentration darstellt, während Φ das sogenannte scheinbare Molvolumen[4]) bedeutet.

Die Möglichkeit einer wertvollen Kontrolle der Refraktionsmessungen[5]) führte zu einer eingehenden Untersuchung dieser Grösse Φ, welcher natürlich auch sonst erhebliches Interesse zukommt, so dass ein Versuch, die sie beherrschenden Gesetzmässigkeiten aufzuklären, sehr verlockend erschien.

Dieser Versuch war nicht neu. Aus der frühzeitig erkannten Abhängigkeit des Φ von der Konzentration[6]) war geschlossen worden, dass die von den Ionen sowohl aufeinander als auch auf das Lösungs-

[1]) Vgl. die vorläufige Mitteilung in den Naturw. **19**, 321. 1931. [2]) W. Geffcken, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 81. 1929. [3]) Dies steht in Analogie zu dem Ausdruck, den F. Kohlrausch und W. Hallwachs, Wied. Ann. **53**, 14. 1894 im Falle der Gladstoneschen Formel abgeleitet haben. [4]) Das scheinbare Molvolumen ist bekanntlich das auf ein Mol der gelösten Substanz bezogene Volumen, welches nach Abzug des als unverändert gedachten Volumens des Lösungsmittels von dem der Lösung resultiert. Vgl. Kohlrausch, loc. cit. und Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. II, S. 274. [5]) Vgl. W. Geffcken, loc. cit., S. 88ff. [6]) Vgl. z. B. die zusammenfassende Arbeit von J. Traube, Z. anorg. Ch. **3**, 11. 1893.

mittel[1]) ausgeübten Kräfte[2]) das Volumen der Lösung beeinflussen müssten. Es war ferner versucht worden, aus den Abstufungen einerseits der Volumenwerte bei unendlicher Verdünnung, andererseits der für gasförmige Ionen zu erwartenden Radien etwas Näheres über die hydrophile Wirkung der Ionen auszusagen[3]).

Alle quantitativen Betrachtungen über die Grösse Φ hatten indes mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass die Konzentrationsabhängigkeit von Φ recht kompliziert erschien, da man bisher[4]) zu ihrer Darstellung in einem grösseren Konzentrationsgebiet vielgliedrige Potenzreihen benötigte[5]). Eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung war daher mit erheblicher Unsicherheit behaftet und eine Trennung der einzelnen, das Volumen bei grossen Konzentrationen bestimmenden Effekte schien beinahe unmöglich[6]).

2. Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens.

Es galt also, eine durchsichtige Gesetzmässigkeit mit möglichst wenig willkürlichen Konstanten zu finden. Die Molvolumen-Konzentrationskurven besitzen unverkennbar fast durchweg Parabeltypus, und es schien möglich, sie durch eine Gleichung[7])

$$\Phi - \Phi_0 = K \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

[1]) P. Drude und W. Nernst, Z. physikal. Chem. **15**, 79. 1894. T. J. Webb, J. Am. chem. Soc. **48**, 2589. 1926. A. F. Scott und E. Durham, J. physical Chem. **34**, 2035. 1930. [2]) G. P. Baxter, J. Am. chem. Soc. **38**, 70. 1916. Vgl. die dort zitierte Literatur. [3]) K. Fajans, Naturw. **9**, 729. 1921. Diesen Betrachtungen lag eine nicht veröffentlichte Berechnung und Zusammenstellung des scheinbaren Molvolumens einer grossen Reihe von Elektrolyten zugrunde, welche durch Frl. E. Thierbach ausgeführt wurde. Dieses Material, das mir von Herrn Prof. Fajans übergeben wurde, hat sich bei meiner Arbeit von Nutzen erwiesen. [4]) Anmerkung bei der Korrektur. Leider habe ich übersehen und deshalb in der vorläufigen Mitteilung (Naturw. loc. cit.) nicht erwähnt, dass die von mir gefundene Beziehung I bereits in einer Arbeit von O. Masson [Phil. Mag. (7) 8, 218. 1929] aufgestellt und an Hand älterer Messungen geprüft wurde. Dieser Tatbestand wurde in der dieser Arbeit vorangestellten Inhaltsübersicht und in der Zusammenfassung am Schluss nachträglich noch berücksichtigt. Die Darstellung im Text wurde nicht mehr geändert. Die hier vorgenommene Prüfung der Beziehung erfolgt an Hand von wesentlich genaueren Messungen (von Baxter und aus dem hiesigen Institut) als sie O. Masson verwendete. [5]) V. La Mer und T. Gronwall, J. physical Chem. **31**, 393. 1927. Vgl. auch Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. II, S. 274. [6]) G. P. Baxter, loc. cit. [7]) Für Lösungen im Gebiet von 0·1 bis 1 norm. hat E. Wade, J. chem. Soc. London **75**, 254. 1899, eine derartige Beziehung benutzt mit von Salz zu Salz variablem Exponenten $\frac{1}{n}$.

weitgehend anzunähern (Φ_0 ist der Wert von Φ bei unendlicher Verdünnung). Mit Hilfe der logarithmischen Darstellung von $\Phi - \Phi_0$ (wobei Φ_0 durch eine angenäherte Extrapolation erhalten wurde) gegen C ergab sich für fast alle untersuchten Salze n nahe gleich 2.

Es lag infolgedessen die Annahme nahe, dass tatsächlich auch das scheinbare Molvolumen der für zahlreiche andere Eigenschaften starker Elektrolyte charakteristischen $\sqrt{C}$-Beziehung[1]) gehorchen könnte.

Die Nachprüfung ergab für fast alle untersuchten Salze (1-1-wertig, 2-1-wertig, 3-1-wertig, 1-2-wertig) oberhalb 1 norm. eine überraschend genaue Bestätigung der Beziehung

$$\Phi = \Phi_0 + K\sqrt{C_v}, \tag{I}$$

(wo C_v die Konzentration in Mol/Liter bedeutet).

Jedoch ergab eine Reihe von Messungen von LAMB[2]), DIJKEN[3]) und HALLWACHS[4]) in dem vom theoretischen Standpunkt aus besonders wichtigen Gebiet kleiner Konzentrationen Änderungen von K bis zu 50%.

Im Gegensatz hierzu zeigten eigene, in letzter Zeit gemeinsam mit CH. BECKMANN und D. PRICE ausgeführte Messungen an verdünnten Lösungen bis herab zu $^1/_{100}$ norm. (es wurden bis jetzt $NaBr$, K_2SO_4 und Na_5SO_4 untersucht, bei welchen für Φ eine Genauigkeit von mindestens 0·01 cm³ erreicht wurde) eine grösste Änderung von K im gesamten Gebiet von nur 5% bei Na_2SO_4, während bei $NaBr$ sich K innerhalb der Versuchsfehler von etwa 1% als konstant erwies.

Die Beziehung (I) scheint sich also für einen grossen Konzentrationsbereich zu bewähren. Die bisher veröffentlichten Messungen an verdünnten Lösungen müssen wohl mit Vorsicht betrachtet werden, um so mehr, als mehrere auch vom experimentellen Standpunkt aus zu Einwänden Anlass geben. Eine Arbeit, in der diese Ansicht eingehend begründet werden soll, ebenso wie eine andere ausführliche Arbeit über die von uns angewandte neuartige Differentialschwebemethode und die damit erhaltenen Resultate wird demnächst veröffentlicht werden.

---

[1]) Bekanntlich lässt sich diese Form der Konzentrationsabhängigkeit für mehrere Eigenschaften bei grossen Verdünnungen auf Grund der Theorie von DEBYE und HÜCKEL erklären. [2]) A. LAMB und E. LEE, J. Am. chem. Soc. **35**, 1666. 1913. [3]) D. DIJKEN, Z. physikal. Ch. **24**, 81. 1897. [4]) W. HALLWACHS, Wied. Ann. **53**, 1. 1894.

3. Beziehung zwischen dem scheinbaren Molvolumen und dem partiellen molaren Volumen.

Vor kurzer Zeit erschien eine Notiz[1]) von O. Redlich, der bei verdünnten Lösungen für das partielle molare Volumen eines gelösten Salzes eine zu (I) analoge Beziehung

$$\overline{V} = \overline{V}_0 + K_2 \sqrt{C} \tag{II}$$

angibt.

Es lässt sich nun zeigen, dass (I) und (II) in naher Beziehung stehen.

Bezeichnen wir mit Lewis und Randall[2]) mit V das Gesamtvolumen, mit V_0 das Volumen des Wassers ohne zugesetztes Salz und mit n die Anzahl der gelösten Salzmoleküle, so gelten definitionsgemäss die drei Gleichungen:

$$V = V_0 + n\Phi. \quad (1) \qquad \overline{V} = \frac{\partial V}{\partial n}. \quad (2) \qquad n = \frac{C_v \cdot V}{1000}. \quad (3)$$

Durch geeignete Substitution und Ausführung der Differentiation folgt

$$\overline{V} = \Phi + C_v \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial C_v} \left(\frac{1 - \dfrac{\Phi C_v}{1000}}{1 + \dfrac{C_v^2}{1000} \cdot \dfrac{\partial \Phi}{\partial C_v}} \right). \tag{4}$$

Setzt man nun: $1 - \dfrac{\Phi C_v}{1000} = \dfrac{C_v}{C_g}$ (C_g = Mol/1000 g Wasser) und $\Phi = \Phi_0 + K\sqrt{C_v}$, wo K eine nur wenig veränderliche Grösse ist, so wird (4) zu

$$\overline{V} = \Phi_0 + K\sqrt{C_v}\left[1 + \frac{1}{2}\,\frac{C_v}{C_g\left(1 + \dfrac{K}{2000} \cdot C_v^{3/2}\right)}\right] + \frac{C_v}{2} \cdot \frac{\partial K}{\partial \sqrt{C_v}}. \tag{4a}$$

Vernachlässigt man die Grössen $\dfrac{K}{2000} \cdot C_v^{3/2}$ und $\dfrac{C_v}{2}\dfrac{\partial K}{\partial \sqrt{C_v}}$ (bei einer Konzentration von 4 norm. besitzt erstere Grösse einen durchschnittlichen Wert von 0·01, letztere ist bei den meisten Alkalihalogeniden kleiner als 0·02), so geht (4a) über in

$$\overline{V} = \Phi_0 + K\left(1 + \frac{1}{2}\,\frac{C_v}{C_g}\right) \cdot \sqrt{C_v}. \tag{4b}$$

[1]) O. Redlich, Naturw. **19**, 251. 1931. [2]) Lewis und Randall, Thermodynamik S. 29ff.

Da $\frac{C_v}{C_g}$ bei 1 norm. sich nur um etwa 3% von Eins unterscheidet, so weicht der Klammerausdruck bei dieser Konzentration erst um etwa 1% von $\frac{3}{2}$ ab. Es gilt also mit grosser Annäherung

$$\overline{V}(=)\Phi_0+\frac{3}{2}K\sqrt{C_v}. \qquad (4c)$$

Ein Vergleich mit (II) ergibt

$$K_2=\frac{3}{2}K.$$

4. Scheinbares Molvolumen der Alkalihalogenide.

Die grosse Einfachheit der Beziehung zwischen (I) und (II) erlaubt es, sich bei der Darstellung der Gesetzmässigkeiten auf eine dieser beiden Gleichungen zu beschränken. In dieser Arbeit wird das scheinbare Molvolumen deshalb betrachtet werden, da es sich unmittelbarer aus den direkt messbaren Grössen C und d ergibt, als der infinitesimale Begriff des partiellen Volumens. Umgekehrt kann man auch leicht mit Hilfe von Φ die Dichte einer Lösung bekannter Konzentration oder die Konzentration einer Lösung bekannter Dichte berechnen[1]), was praktisch sehr wertvoll ist (vgl. Abschn. 5).

Tabelle 1.

Die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens bei verschiedenen Temperaturen.

C_v	$\sqrt{C_v}$	Φ^{25}	
	1. KF ($\Lambda = 58{\cdot}10_4$).		
0·000	0·000	$(6{\cdot}6_0)$	Geffcken.
1·790	1·338	$11{\cdot}05_4$	
1·810	1·345	$11{\cdot}07_6$	
2·876	1·696	$12{\cdot}25_1$	
5·056	2·249	$14{\cdot}07_9$	
6·324	2·515	$14{\cdot}96_8$	
6·884	2·624	$15{\cdot}31_9$	
7·083	2·661	$15{\cdot}43_7$	
7·769	2·787	$15{\cdot}83_4$	
8·880	2·980	$16{\cdot}43_8$	
10·717	3·274	$17{\cdot}29_6$	
10·722	3·274	$17{\cdot}28_9$	

[1]) W. Geffcken, loc. cit., S. 90ff.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

C_v	$\sqrt{C_v}$	$\Phi 0$	$\Phi 25$	$\Phi 50$	$\Phi 70$	$\Phi 100$	
			2. *LiCl* ($A = 42{\cdot}40$).				
0·000	0·000	$(15{\cdot}2_5)$	$(17{\cdot}0_6)$	$(16{\cdot}9_0)$	$(16{\cdot}2_2)$	(15·9)	
0·329	0·574	16·47	17·85	17·79	16·98		
0·683	0·826	16·93	18·22	18·14	17·53		
1·372	1·170	17·63	18·72	18·62	18·12		
2·758	1·661	18·62	19·48	19·38	18·87		
$6{\cdot}88_2$	$2{\cdot}62_3$	20·10	20·61	20·52	20·19		
13·80	$3{\cdot}71_5$	—	21·08	21·17	—		BAXTER.
0·277	0·526	—	—	—	—	16·71	
1·122	1·059	—	—	—	—	17·71	
2·793	1·671	—	—	—	—	18·55	
5·602	2·367	—	—	—	—	19·23	
11·154	3·340	—	—	—	—	20·36	
0·099	0·315	—	17·89				
0·490	0·700	—	18·18				
0·980	0·990	—	18·47				
1·925	1·387	—	19·06				
2·828	1·682	—	$19{\cdot}45_8$				KOHNER.
3·699	1·923	—	$19{\cdot}79_5$				
4·535	2·352	—	$20{\cdot}10_6$				
7·548	2·747	—	$20{\cdot}65_5$				

C_v	$\sqrt{C_v}$	$\Phi 25$	$\Phi 35$	$\Phi 45$	
		3. *NaCl* ($A = 58{\cdot}45_5$).			
0·000	0·000	(16·28)	$(17{\cdot}1_3)$	$(17{\cdot}5_8)$	
1·613	1·270	$19{\cdot}11_1$			
1·613	1·270	$19{\cdot}11_3$			
1·613	1·270	$19{\cdot}10_0$			
3·214	1·793	$20{\cdot}27_1$			
3·213	1·793	$20{\cdot}27_5$			
4·847	2·201	$21{\cdot}15_2$			
1·607	1·267	—	$19{\cdot}65_6$		HÖLEMANN.
1·607	1·267	—	$19{\cdot}67_3$		
3·202	1·789	—	$20{\cdot}69_1$		
4·824	2·196	—	$21{\cdot}52_4$		
1·600	1·265	—	—	$20{\cdot}01_5$	
1·600	1·265	—	—	$20{\cdot}00_1$	
3·188	1·785	—	—	$21{\cdot}00_0$	
3·187	1·785	—	—	$20{\cdot}99_0$	
				$21{\cdot}78_9$	
0·000	0·000	(16·28)			
0·973	0·986	18·52			
1·836	1·355	19·28			GEFFCKEN.
1·910	1·382	19·34			
1·913	1·383	19·35			
1·913	1·383	19·31			

Tabelle 1 (Fortsetzung).

C_v	$\sqrt{C_v}$	Φ_{25}	Φ_{35}	Φ_{45}	
1·936	1·391	19·36			Geffcken.
2·822	1·680	20·02			
2·872	1·695	20·05			
3·677	1·917	20·57			
4·509	2·123	21·00			
5·346	2·312	21·40			
		Φ_0	Φ_{25}	Φ_{50}	
0·000	0·000	$(12·4_0)$	$(16·2_8)$	$(17·8_5)$	Baxter.
0·255	0·504	14·06	17·62	18·83	
0·511	0·715	14·61	18·12	19·38	
1·027	1·012	15·55	18·59	19·71	
$2·56_5$	1·601	17·55	19·83	20·76	
$5·14_3$	2·268	19·71	21·29	22·03	

C_v	$\sqrt{C_v}$	Φ_0	Φ_{25}	Φ_{50}	Φ_{70}	Φ_{100}	
			4. *KCl* ($A = 74·56$).				
0·000	0·000	$(23·0_0)$	(26·36)	$(27·6_3)$	$(27·8_5)$	$(26·_2)$	Baxter.
0·166	0·408	23·53	27·35	28·39	28·49		
0·334	0·586	25·61	27·84	28·91	29·09		
0·669	0·818	27·19	28·45	29·35	29·51		
1·668	1·292	29·06	29·50	30·33	30·47		
$3·34_5$	1·829	24·73	30·80	31·47	31·67		
0·271	0·521	26·21	27·70	28·77	28·89		
0·918	0·958	—	28·71	29·63	29·83		
$2·29_2$	1·514	28·00	30·04	30·81	31·32		
$4·59_2$	2·143	—	—	—	32·26		
0·206	0·454	—	—	—	28·98		
0·414	0·643	—	—	—	29·32		
0·833	0·913	—	—	—	29·79		
2·079	1·442	—	—	—	30·79		
4·170	2·042	—	—	—	32·09		
0·203	0·450	—	—	—	—	26·53	
0·821	0·906	—	—	—	—	28·84	
2·045	1·430	—	—	—	—	30·20	
4·101	2·025	—	—	—	—	31·72	
3·876	1·969	—	$31·10_7$				Geffcken.
3·865	1·966	—	$31·12_0$				
2·766	1·663	—	$30·38_1$				
2·064	1·436	—	$29·83_8$				
1·425	1·194	—	$29·20_6$				
0·000	0·000	—	(26·36)				Hölemann.
1·248	1·117	—	$29·11_5$				
2·469	1·571	—	$30·13_5$				
3·793	1·948	—	$31·05_1$				
3·794	1·948	—	$31·05_4$				

Tabelle 1 (Fortsetzung).

C_v	$\sqrt{C_v}$	Φ^{35}	Φ^{45}	
0·000	0·000	$(27·2_9)$		
1·243	1·115	$29·61_7$		
2·464	1·570	$30·57_6$		
3·781	1·944	$31·39_2$		
3·782	1·945	$31·39_1$		
0·000	0·000		$(27·5_0)$	HÖLEMANN.
1·238	1·113		$29·93_2$	
1·238	1·113		$29·93_6$	
2·452	1·566		$30·81_0$	
2·450	1·566		$30·82_5$	
3·767	1·941		$31·61_5$	

C_v	$\sqrt{C_v}$	Φ^0	Φ^{25}	Φ^{50}	
		5. *RbCl* ($A = 120·92$).			
0·000	0·000	$(28·0_5)$	(31·71)	$(32·8_7)$	
0·200	0·447	—	32·89		
0·246	0·496	—	33·03		
0·301	0·549	—	33·11		
0·403	0·635	—	33·46		
0·496	0·704	—	33·41		
0·605	0·778	—	33·58		
0·809	0·899	—	33·82		
0·996	0·998	—	34·03		
1·217	1·103	—	34·26		
2·019	1·421	—	34·97		
2·485	1·576	—	35·35		BAXTER.
3·036	1·742	—	35·77		
4·049	2·012	—	36·34		
4·983	2·232	—	36·85		
6·089	2·468	—	37·39		
0·323	0·568	30·01	—	34·08	
0·648	0·805	30·74	—	34·63	
1·304	1·142	31·84	—	35·31	
3·255	1·804	34·08	—	36·63	
6·522	2·554	—	—	38·19	
0·000	0·000	—	(31·78)		
0·804	0·897	—	33·73		
1·346	1·160	—	34·99		
1·892	1·376	—	34·89		
2·650	1·628	—	35·48		GEFFCKEN.
2·718	1·649	—	35·52		
3·821	1·955	—	36·23		
4·680	2·163	—	36·73		
4·934	2·221	—	36·86		

Tabelle 1 (Fortsetzung).

C_v	$\sqrt{C_v}$	Φ^{25}	
	6. *CsCl* ($A = 168{\cdot}27$).		
0·000	0·000	(38·96)	GEFFCKEN.
1·805	1·343	41·99	
4·711	2·171	43·86	
5·805	2·409	44·36	
6·969	2·640	44·83	
0·000	0·000	(39·02)	BAXTER.
0·213	0·462	40·17	
0·428	0·654	40·60	
0·860	0·928	41·11	
$2{\cdot}14_6$	$1{\cdot}46_5$	42·32	
$4{\cdot}30_5$	$2{\cdot}07_5$	43·68	
$7{\cdot}52_9$	$2{\cdot}74_4$	45·09	

$\sqrt{C_v}$	Φ^0	Φ^{50}	Φ^{70}	
0·000	$(35{\cdot}4_0)$	$(40{\cdot}2_7)$	$(40{\cdot}5_0)$	BAXTER.
0·462	36·98	41·33	41·43	
0·654	37·61	41·64	41·75	
0·928	38·27	42·20	42·41	
$1{\cdot}46_5$	40·09	43·26	43·47	
$2{\cdot}07_5$	42·05	44·46	44·76	
$2{\cdot}74_4$	—	45·74	43·06	

C_v	$\sqrt{C_v}$	Φ^{20}	
	7. *LiBr* ($A = 86{\cdot}86$).		
0·000	0·000	$(23{\cdot}3_5)$	HÜTTIG.
0·550	0·741	24·25	
1·119	1·058	24·68	
1·431	1·196	24·88	
1·531	1·237	24·93	
1·665	1·291	24·92	
1·855	1·362	25·10	
2·188	1·480	25·21	
2·604	—	?	
2·982	1·727	$25{\cdot}44_7$	
3·256	1·804	$25{\cdot}53_0$	
4·371	2·091	$25{\cdot}78_8$	
5·459	2·336	$25{\cdot}95_2$	
7·747	2·783	$26{\cdot}02_6$	
8·831	2·972	$25{\cdot}97_0$	
9·820	3·134	$25{\cdot}85_2$	
10·985	3·314	$25{\cdot}77_3$	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

C_v	$\sqrt{C_v}$	Φ_0	Φ_{25}	Φ_{50}	Φ_{70}	
0·000	0·000	$(21·9_0)$	$(24·0_7)$	$(24·3_7)$	$(23·9_0)$	Baxter.
0·336	0·580	22·90	24·75	25·06	24·67	
0·652	0·807	23·27	25·03	25·28	24·92	
$1·31_0$	1·144	23·86	25·41	25·70	25·44	
$2·63_4$	1·623	24·62	25·97	26·22	25·96	
$6·57_2$	2·563	25·66	25·56	26·80	26·70	
$13·17_5$	3·629	—	26·17	26·51	26·60	

8. *NaBr* ($A = 102·92$).

0·000	0·000	$(18·9_5)$	$(23·46)$	$(25·4_0)$	$(25·8_0)$	Baxter.
0·271	0·521	20·42	24·45	26·04	26·33	
0·544	0·737	21·06	24·78	26·40	26·82	
1·094	1·046	21·92	25·34	26·83	27·23	
$2·72_9$	1·652	23·80	26·43	27·68	28·10	
$5·47_5$	2·340	25·82	27·62	28·58	28·99	
0·000	0·000	—	(23·44)			Shibata.
1·110	1·053	—	$25·34_0$			
2·693	1·641	—	$26·39_8$			
3·735	1·932	—	$26·92_2$			
4·541	2·131	—	$27·25_4$			
		Φ_{35}				
0·000	0·000	$(24·4_5)$				
1·447	1·203	$26·30_0$				
2·355	1·534	$26·84_4$				
4·516	2·125	$27·75_6$				
		Φ_{45}				
0·000	0·000	$(25·1_0)$				
1·314	1·146	$26·77_7$				
2·313	1·521	$27·28_1$				
4·495	2·120	$28·14_4$				

C_v	$\sqrt{C_v}$	Φ_0	Φ_{25}	Φ_{35}	Φ_{45}	Φ_{50}	
			9. *KBr* ($A = 119·02$).				
0·000	0·000	$(29·5_5)$	$(33·7_4)$	—	—	$(35·2_0)$	Baxter.
0·228	0·477	31·34	34·75	—	—	36·14	
0·457	0·676	31·74	35·01	—	—	36·42	
0·919	0·959	32·45	35·60	—	—	36·84	
$2·29_5$	1·515	34·26	36·68	—	—	37·89	
$4·60_0$	2·145	—	37·90	—	—	38·78	
0·000	0·000	—	(33·54)	(34·27)	$(34·8_7)$		Hölemann.
1·408	1·187	—	$35·99_5$	36·51	36·97		
2·000	1·414	—	—	37·02	—		
2·050	1·432	—	—	—	37·42		
2·168	1·472	—	$36·57_8$	—	—		
2·865	1·693	—	$37·02_9$	37·47	37·87		
3·512	1·873	—	$37·40_8$	—	—		
4·275	2·068	—	$37·80_3$	38·23	38·55		

Tabelle 1 (Fortsetzung).

C_v	$\sqrt{C_v}$	Φ^0	Φ^{25}	Φ^{50}	Φ^{70}	
			10. *RbBr* ($A = 165{\cdot}38$).			
0·000	0·000	$(34{\cdot}6_0)$	$(38{\cdot}7_0)$	$(40{\cdot}3_0)$		Baxter.
0·256	0·506	36·17	39·78	41·14		
0·514	0·717	36·84	40·15	41·57		
$1{\cdot}03_4$	1·002	37·71	40·76	42·10		
$2{\cdot}58_0$	$1{\cdot}60_6$	39·66	41·97	43·08		
$5{\cdot}17_4$	$2{\cdot}27_5$	—	43·38	44·29		
			11. *CsBr* ($A = 212{\cdot}73$).			
0·000	0·000	$(41{\cdot}9_5)$	$(46{\cdot}2_0)$	$(47{\cdot}8_0)$	$(48{\cdot}3_0)$	Baxter.
0·152	0·390	43·15	46·70	48·57	48·64	
0·305	0·552	43·63	47·15	48·62	49·18	
0·613	0·783	44·33	47·70	49·11	49·52	
$1{\cdot}53_1$	$1{\cdot}23_7$	45·69	48·52	49·81	50·23	
$3{\cdot}06_9$	$1{\cdot}75_2$	47·33	49·53	50·67	51·13	
$4{\cdot}18_3$	$2{\cdot}04_5$	—	50·08	51·15	51·62	
			12. *LiJ* ($A = 133{\cdot}86$).			
0·000	0·000	$(32{\cdot}5_2)$	$(35{\cdot}4_7)$	$(36{\cdot}6_7)$	$(36{\cdot}8_2)$	Baxter.
0·378	0·615	33·32	36·00	36·97	37·01	
0·760	0·872	33·67	36·21	37·20	37·31	
$1{\cdot}52_9$	$1{\cdot}23_7$	34·15	36·47	37·40	37·56	
$3{\cdot}81_5$	$1{\cdot}95_3$	34·97	36·75	37·57	37·76	
$7{\cdot}65_2$	$2{\cdot}76_6$	35·34	36·52	37·15	37·35	
0·000	0·000	$(32{\cdot}6_5)$	$(35{\cdot}6_0)$	$(36{\cdot}8_0)$	$(36{\cdot}9_5)$	
0·414	0·643	33·51	36·14	37·19	37·29	
0·833	0·913	33·87	36·37	37·35	37·52	
$1{\cdot}67_4$	1·294	34·35	36·64	37·57	37·75	
$4{\cdot}17_7$	$2{\cdot}04_4$	35·17	36·89	37·71	37·89	
8·37	$2{\cdot}89_3$	—	36·46	37·06	37·28	
			13. *NaJ* ($A = 149{\cdot}92$).			
0·000	0·000	$(29{\cdot}_7)$	$(35{\cdot}00)$	$(37{\cdot}7_5)$		Baxter.
0·343	0·586	31·03	35·81	38·18	38·98	
0·689	0·830	31·75	36·21	38·37		
1·385	1·177	32·72	36·67	38·75		
$3{\cdot}45_6$	1·859	34·76	37·64	39·29		
$6{\cdot}93_5$	2·634	36·90	38·62	39·78		
1·476	1·215	—	36·72			Geffcken.
3·037	1·743	—	37·47			
4·955	2·226	—	38·13			
6·695	2·588	—	38·59			
			14. *KJ* ($A = 166{\cdot}02$).			
0·000	0·000	$(40{\cdot}2_7)$	$(45{\cdot}2_7)$	$(47{\cdot}5_3)$		Baxter.
0·275	0·525	41·91	46·13	48·22		
0·553	0·744	42·44	46·47	48·42		
1·112	1·054	43·29	47·00	48·85		
2·776	1·666	45·27	47·96	49·51		
5·565	2·360	47·44	49·18	50·35		

Tabelle 1 (Fortsetzung).

C_v	$\sqrt{C_v}$	Φ^0	Φ^{25}	Φ^{50}	Φ^{70}	
0·000	0·000	—	(45·23)			Hölemann.
1·005	1·003	—	$46·86_5$			
1·626	1·275	—	$47·28_9$			
2·137	1·462	—	$47·58_7$			
2·678	1·636	—	$47·86_1$			
3·857	1·964	—	$48·42_8$			
			Φ^{35}			
0·000	0·000	—	$(46·2_5)$			
1·018	1·009	—	$47·69_9$			
1·774	1·332	—	$48·16_2$			
2·913	1·707	—	$48·69_3$			
3·871	1·967	—	$49·05_8$			
			Φ^{45}			
0·000	0·000	—	$(47·0_5)$			
0·951	0·975	—	$48·31_5$			
1·803	1·343	—	$48·80_6$			
3·007	1·734	—	$49·28_9$			
3·865	1·966	—	$49·56_1$			
15. *RbJ* ($A = 212·38$).						
			Φ^{25}			
0·000	0·000	$(45·4_0)$	$(50·4_0)$	$(52·8_0)$		Baxter.
0·276	0·525	46·79	51·33	53·42		
0·554	0·744	47·54	51·60	53·65		
$1·11_4$	1·056	48·42	52·10	54·06		
$2·78_0$	1·667	50·50	53·19	54·78		
$5·57_0$	2·360	—	—	55·72		
16. *CsJ* ($A = 259·73$).						
0·000	0·000	$(52·7_5)$	(57·9)	$(60·1_5)$	$(61·3_0)$	Baxter.
0·143	0·378	54·03	58·38	60·40	61·78	
0·288	0·536	54·29	58·51	60·67	61·58	
0·579	0·761	54·94	59·06	61·18	62·08	
$1·44_5$	1·202	56·21	59·68	61·57	62·46	
$2·89_5$	$1·70_2$	—	60·28	62·20	63·04	
17. $^1/_2\,BaCl_2$ ($A = 104·15$).						
0·000	0·000	—	$(11·8_0)$			Shibata.
0·798	0·893	—	$13·97_8$			
1·053	1·026	—	$14·28_6$			
1·503	1·226	—	$14·74_5$			
2·272	1·507	—	$15·43_9$			
2·503	1·582	—	$15·61_9$			
2·906	1·705	—	$15·94_1$			
			Φ^{35}			
0·000	0·000	—	$(12·3_0)$			
0·957	0·978	—	$14·62_1$			
1·307	1·143	—	$15·01_7$			
1·681	1·296	—	$15·37_1$			
2·508	1·583	—	$16·05_8$			
2·891	1·700	—	$16·33_8$			

Tabelle 1 (Fortsetzung).

C_v	$\sqrt{C_v}$	Φ_{25}	Φ_{45}	
0·000	0·000	—	$(12·6_5)$	Shibata.
0·783	0·885	—	$14·77_5$	
1·448	1·203	—	$15·43_6$	
2·480	1·575	—	$16·27_5$	
2·884	1·698	—	$16·57_4$	
18. *HCl* ($A = 36·54$).				
0·000	0·000	$(18·2_0)$		Hedestrand.
0·580	0·762	18·86		
1·135	1·065	19·09		
1·744	1·321	19·31		
2·887	1·699	$19·62_8$		
4·404	2·098	$19·97_2$		
6·081	2·466	$20·27_8$		
7·214	2·687	$20·44_7$		
7·651	2·766	$20·51_0$		
8·994	2·999	$20·71_1$		
10·744	3·278	$21·02_7$		

Die systematische Darstellung sei in der vorliegenden Arbeit mit den Werten für die Alkalihalogenide begonnen (ausgenommen zwei Messungen an *HCl* und $BaCl_2$, welche schon in dieser Arbeit die Gültigkeit von (I) auch bei Elektrolyten aus anderen Gruppen zeigen sollen), da hier eine Reihe von guten Messungen über ein grosses Temperatur- und Konzentrationsintervall vorliegt. Messreihen, welche sich lediglich auf Konzentrationen unterhalb 1 norm. beziehen, wurden in dieser Arbeit nicht aufgenommen (vgl. den Schluss des Abschn. 3, mit Ausnahme der eigenen Messung an *NaBr*, welche sich in der Fig. 8 eingetragen findet).

Die vorstehenden Tabellen und folgenden Figuren enthalten die auf Grund der besten bisherigen Messungen sich ergebenden Φ-Werte für sämtliche Alkalihalogenide, mit Ausnahme der Fluoride von *Li*, *Na*, *Rb* und *Cs*. Die ersten beiden Salze sind zu wenig löslich. *CsF* wurde noch nicht gemessen. Die von Heydweiller[1]) für *RbF* angegebenen Werte erscheinen als nicht genügend sicher.

Es wurden verwendet:

1. Messungen von G. P. Baxter[2]),
2. Messungen von H. Hüttig[3]),

[1]) A. Heydweiller in Tabellen von Landolt-Börnstein, S. 425. [2]) G. P. Baxter, oc. cit. [3]) H. Hüttig, Z. Elektrochem. **34**, 14. 1928.

3. Messungen aus dem hiesigen Institut, ausgeführt zu refraktometrischen Zwecken von H. KOHNER[1]), W. GEFFCKEN[2]), G. HEDESTRAND[3]), P. HÖLEMANN[3]) und Z. SHIBATA[3]).

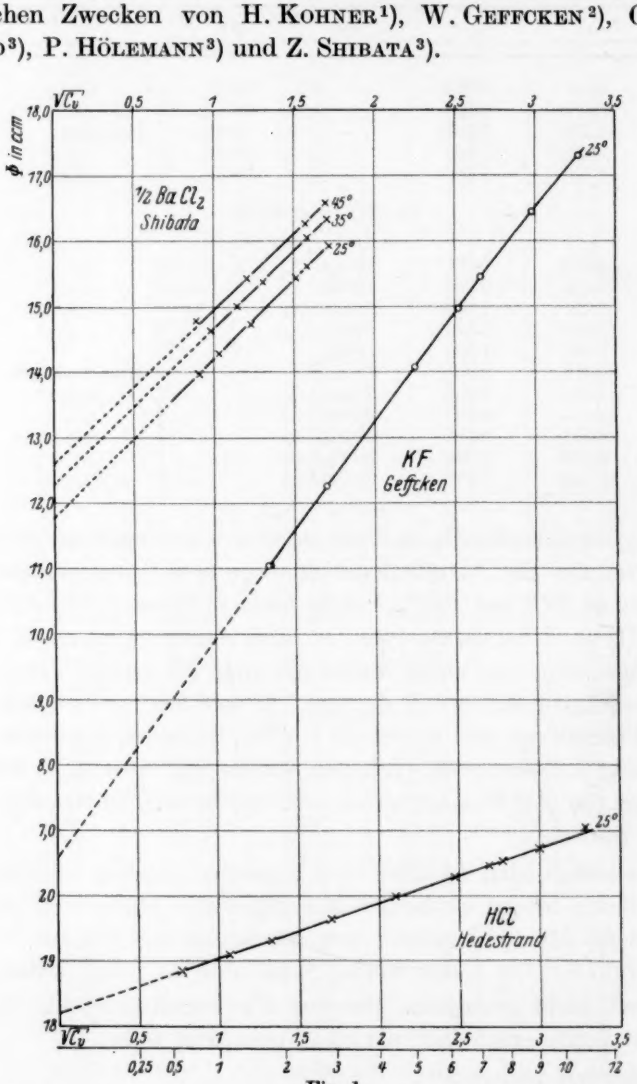


Fig. 1.

[1]) H. KOHNER, Z. physikal. Ch. (B) 1, 427. 1928. [2]) W. GEFFCKEN, loc. cit. [3]) G. HEDESTRAND, P. HÖLEMANN, T. SHIBATA. Diese Messungen werden bald veröffentlicht werden. Ich danke den erwähnten Herren dafür, dass sie mir die Φ-Werte, welche sie zur Kontrolle der refraktometrischen Messungen berechnet hatten, freundlich zur Verfügung gestellt haben.

Die Verwendbarkeit dieser Messungen zur Feststellung des Verlaufes der Molvolumenkurve lässt sich folgendermassen charakterisieren[1]).

BAXTER: Die meisten Messungen sind gut. Sehr gut sind: *CsCl* (0° bis 70°), *RbBr* (0° bis 50°), *NaJ* (25°). Mittelgut sind: *NaCl* (50°), *KCl* (0°), *NaJ* (0°, 50°), *RbJ* (0° bis 50°). Schlecht ist[2]): *CsJ* (0° bis 70°). Bei *KBr* und *KJ* schneiden die BAXTERschen Kurven die von HÖLEMANN bzw. SHIBATA.

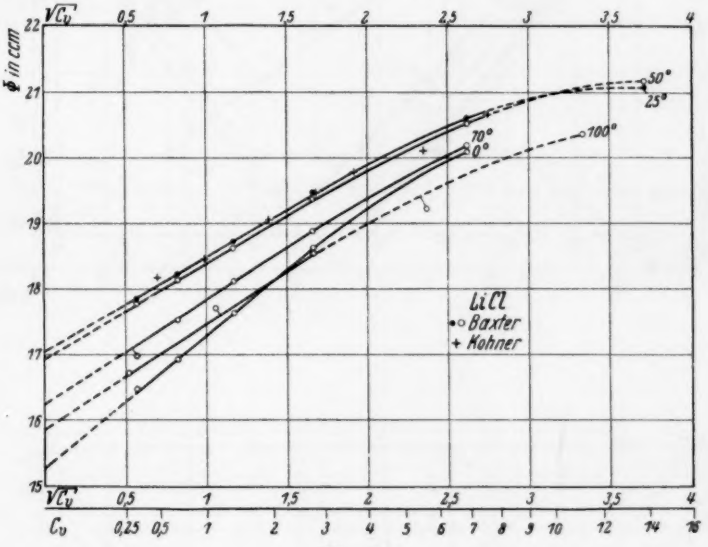


Fig. 2.

HÜTTIG: Gut.

KOHNER: *LiCl* (25°) gut (einzelne Punkte fallen heraus!).

GEFFCKEN: Gut ist *NaCl* (25°), die übrigen Messungen sind sehr gut.

HEDESTRAND: Sehr gut.

HÖLEMANN: Sehr gut.

SHIBATA: Sehr gut.

Abweichungen von der Gleichung (I) liessen sich (für $t=25°$) bei folgenden Salzen oberhalb der angegebenen Konzentration feststellen: *LiCl* ($C_v>4$); *LiBr* ($>1{\cdot}7$) und *LiJ* (>1). *RbCl* (>5); *CsCl* (>4);

[1]) Sehr gut = mittlere Abweichung von der Kurve $<0{\cdot}01$ cm³. Gut = mittlere Abweichung von der Kurve $<0{\cdot}03$ cm³. Mittel gut = mittlere Abweichung von der Kurve $<0{\cdot}05$ cm³. Schlecht = mittlere Abweichung von der Kurve $>0{\cdot}05$ cm³.

[2]) Der Grund liegt darin, dass nur bis zu etwa 2·5 norm. gemessen wurde.

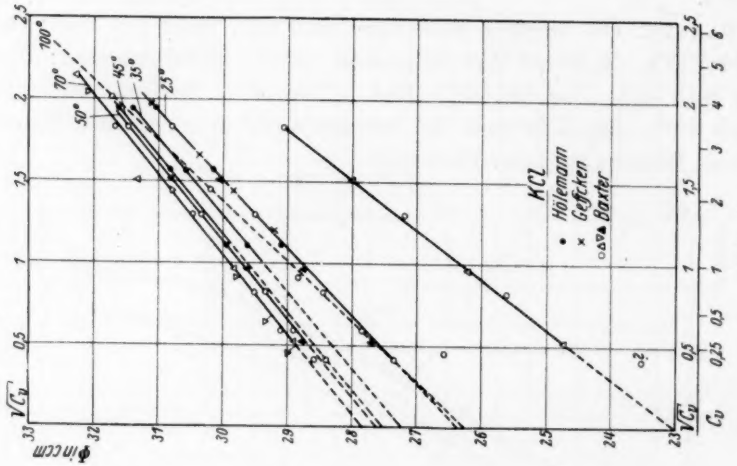

HCl
Hölemann
Geffcken
Baxter
100°
70°
50°
45°
35°
25°
φ in ccm
√C_v
C_v

Fig. 4.

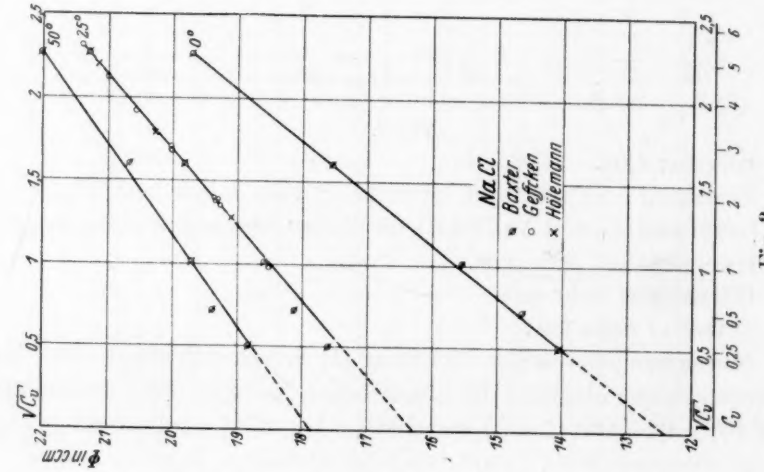

NaCl
Baxter
Geffcken
Hölemann
50°
25°
0°
φ in ccm
√C_v
C_v

Fig. 3.

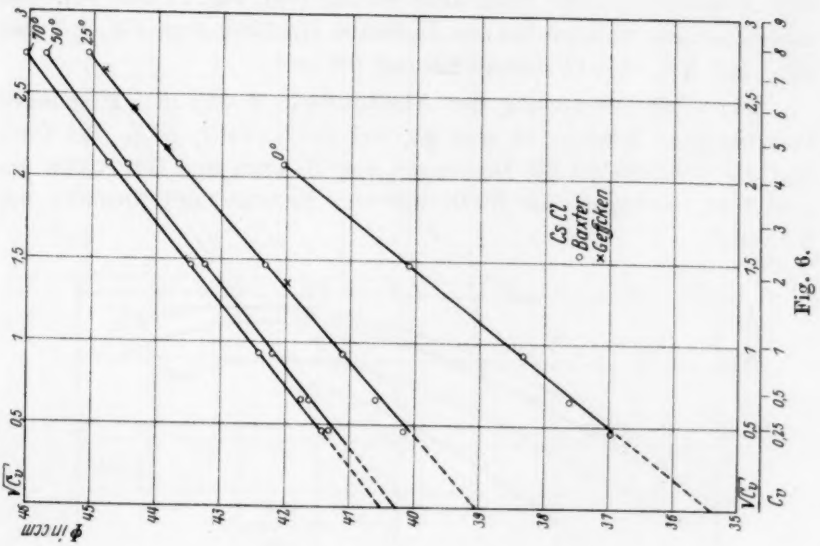

70°
50°
25°
0°
Cs Cl
○ Baxter
× Gefcken
Φ in ccm
$\sqrt{C_v}$
C_v

Fig. 6.

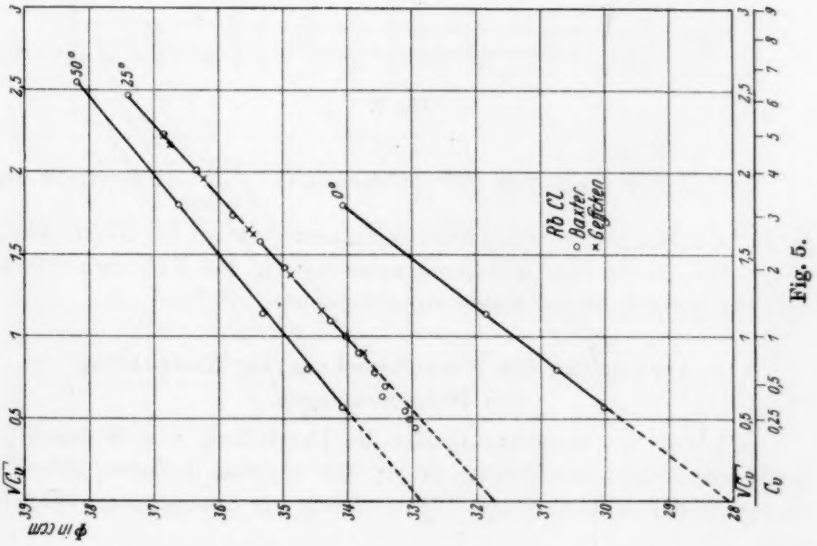

50°
25°
0°
Rb Cl
○ Baxter
× Gefcken
Φ in ccm
$\sqrt{C_v}$
C_v

Fig. 5.

KF (>7); *NaBr* (>4); *NaJ* (>4). Bei allen übrigen Salzen konnte eine Abweichung nicht festgestellt werden (vgl. Fig. 17 und 18). Die Abweichungen sind nur bei den *Li*-Salzen erheblich (vgl. Fig. 2, 7 und 12). Bei *KF*, $C_v = 11$ beträgt sie nur 0·2 cm³.

Die Übereinstimmung der Absolutwerte Φ aus den Messungen verschiedener Autoren ist sehr gut bei *LiCl*, *NaCl*, *KCl*. Bei *CsCl* und *RbCl* differieren die Messungen von Baxter und Geffcken um 0·06 bzw. 0·07 cm³, bei *NaBr* die von Baxter und Shibata um 0·02 cm³.

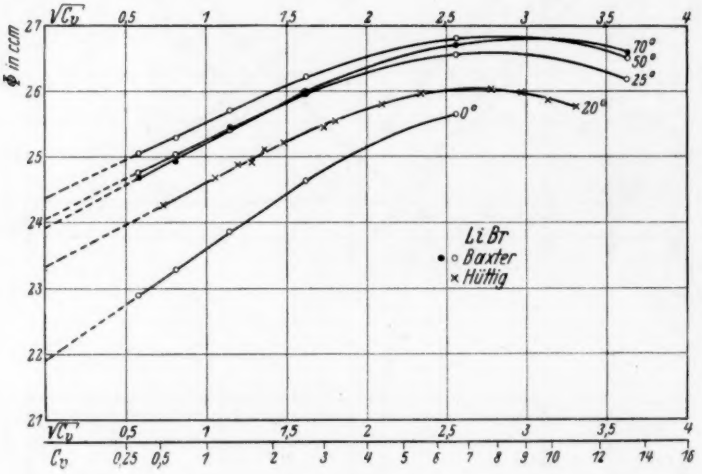


Fig. 7.

Die Unsicherheit von K^{25} $\left(\text{Dimension: } \frac{\text{cm}^3}{V\text{Konz}}\right)$, beurteilt auf Grund der Messungen verschiedener Autoren beträgt bei *NaCl*, *RbCl*, *CsCl*, *KF*, *NaBr*, *NaJ* schätzungsweise ±0·02. Bei *KCl* etwa ±0·04, bei den übrigen Salzen fehlen Anhaltspunkte.

5. Verwendung der Wurzelbeziehung zur Nachprüfung von Dichtemessungen.

Wie auf S. 5 bemerkt, besitzt die Darstellung von Φ durch (I) auch erheblichen praktischen Wert. Die in einer früheren Arbeit[1]) angegebene Berechnung von Dichtewerten aus interpolierten Werten

[1]) W. Geffcken, loc. cit.

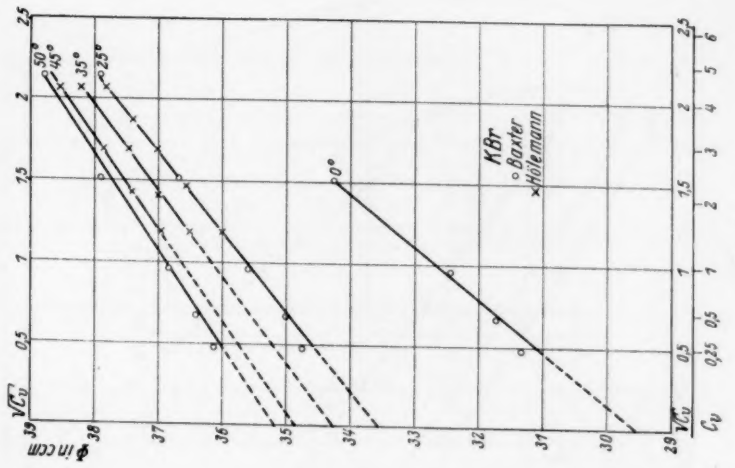

KBr
○ Baxter
× Hölemann
0°
25°
35°
45°
50°
ϕ in ccm
$\sqrt{C_v}$
C_v

Fig. 9.

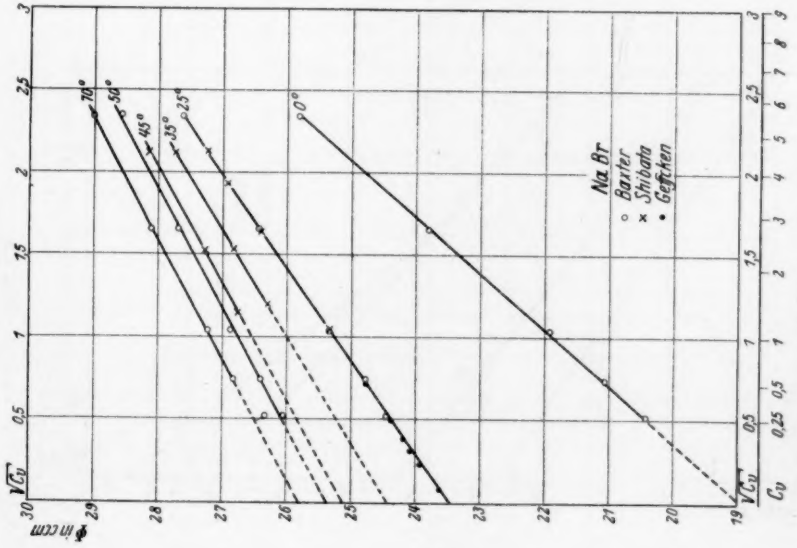

Na Br
○ Baxter
× Shibata
• Getman
0°
25°
35°
45°
50°
70°
ϕ in ccm
$\sqrt{C_v}$
C_v

Fig. 8.

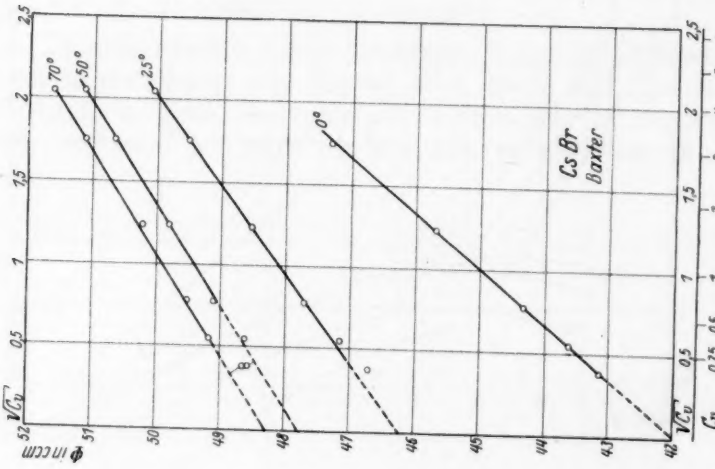

70°
50°
25°
0°
Cs Br
Baxter
Φ in ccm
√Cv
Cv

Fig. 11.

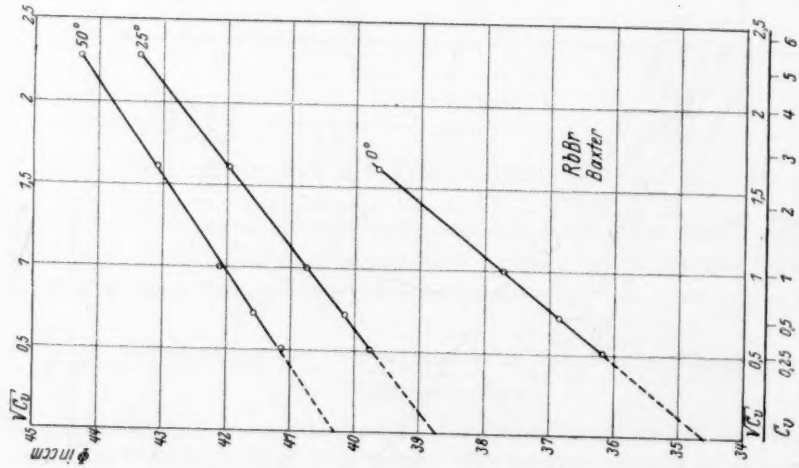

50°
25°
0°
RbBr
Baxter
Φ in ccm
√Cv
Cv

Fig. 10.

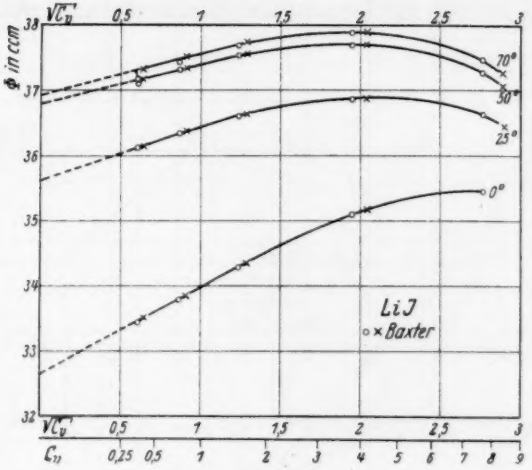

Φ in ccm
√Cv
0,5
1
1,5
2
2,5
3
70°
50°
25°
0°
LiJ
× Baxter
Cv
0,25
0,5
1
2
3
4
5
6
7
8
9

Fig. 12.

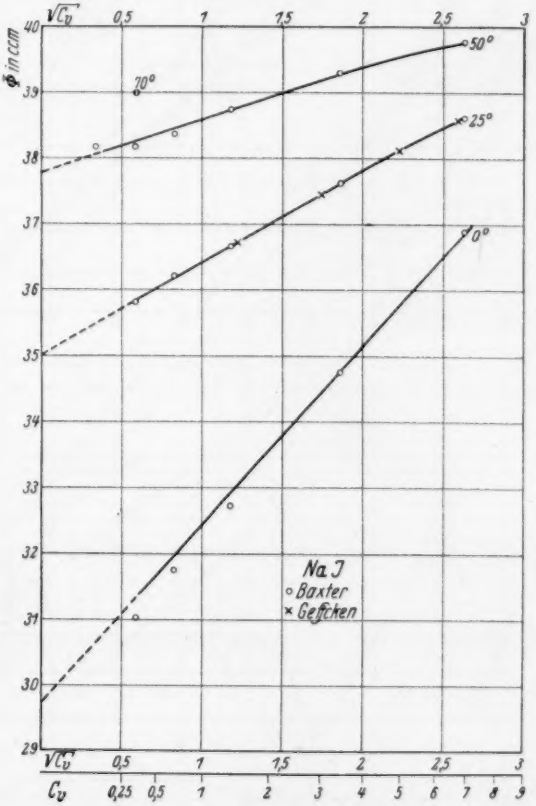

Φ in ccm
√Cv
0,5
1
1,5
2
2,5
3
70°
50°
25°
0°
NaJ
○ Baxter
× Geffcken
Cv
0,25
0,5
1
2
3
4
5
6
7
8
9

Fig. 13.

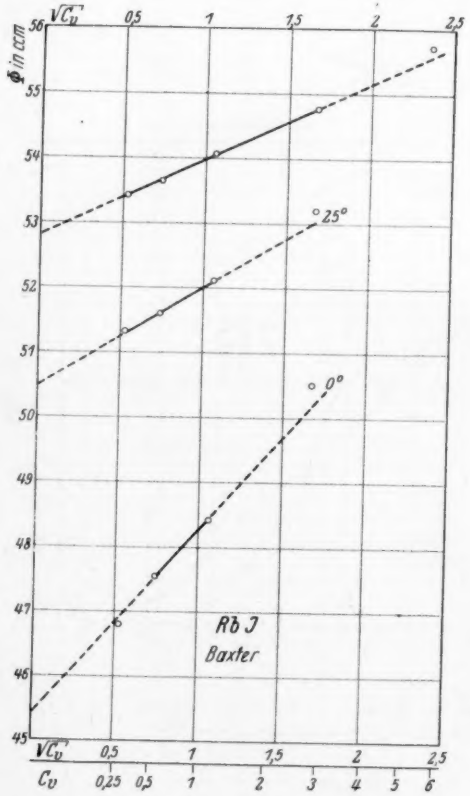


Fig. 14.

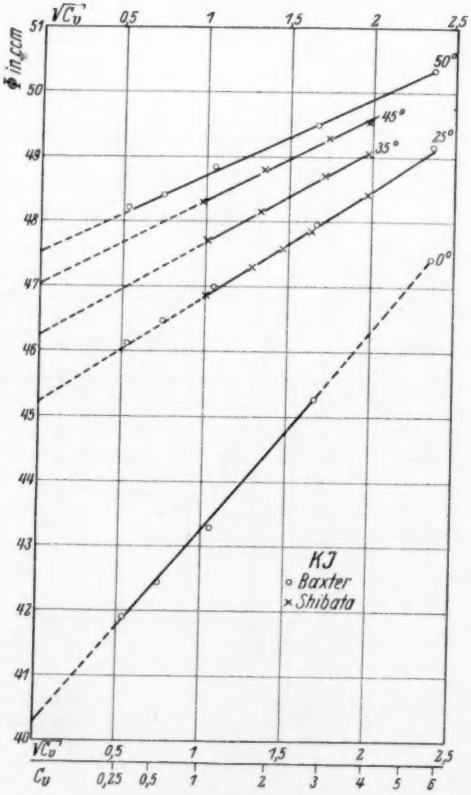


Fig. 15.

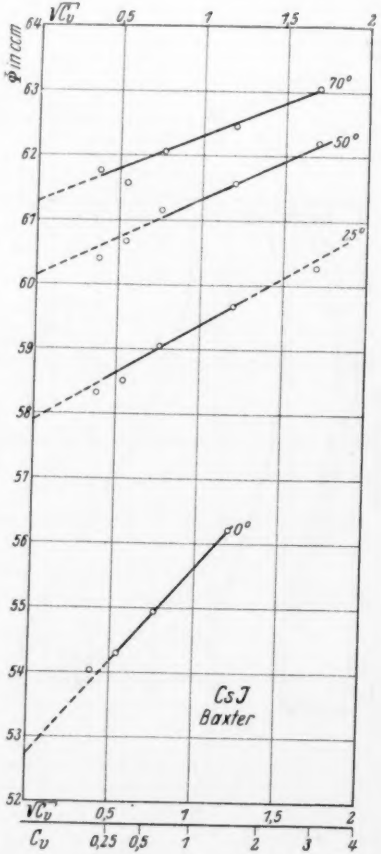


Fig. 16.

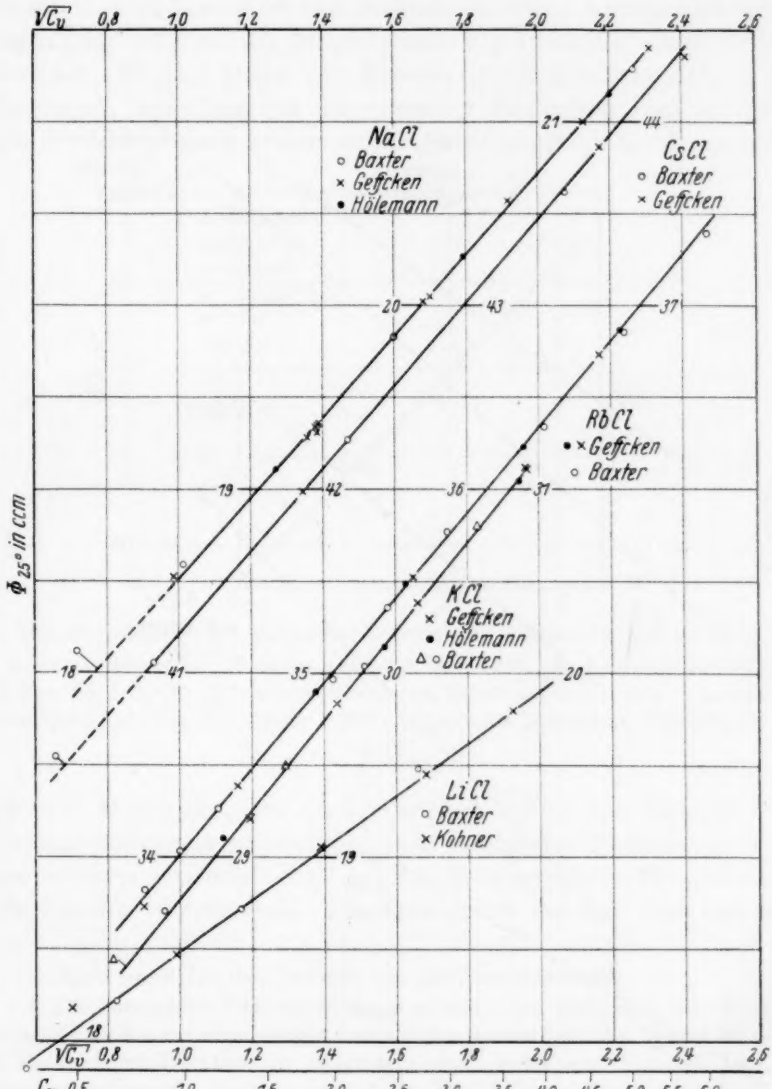

√Cv
0,8
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
2,0
2,2
2,4
2,6
NaCl
Baxter
Geffcken
Hölemann
CsCl
Baxter
Geffcken
RbCl
Geffcken
Baxter
KCl
Geffcken
Hölemann
Baxter
LiCl
Baxter
Kohner
Φ 25° in ccm
Cv
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
3,0
3,5
4,0
4,5
5,0
5,5
6,0

Fig. 17.

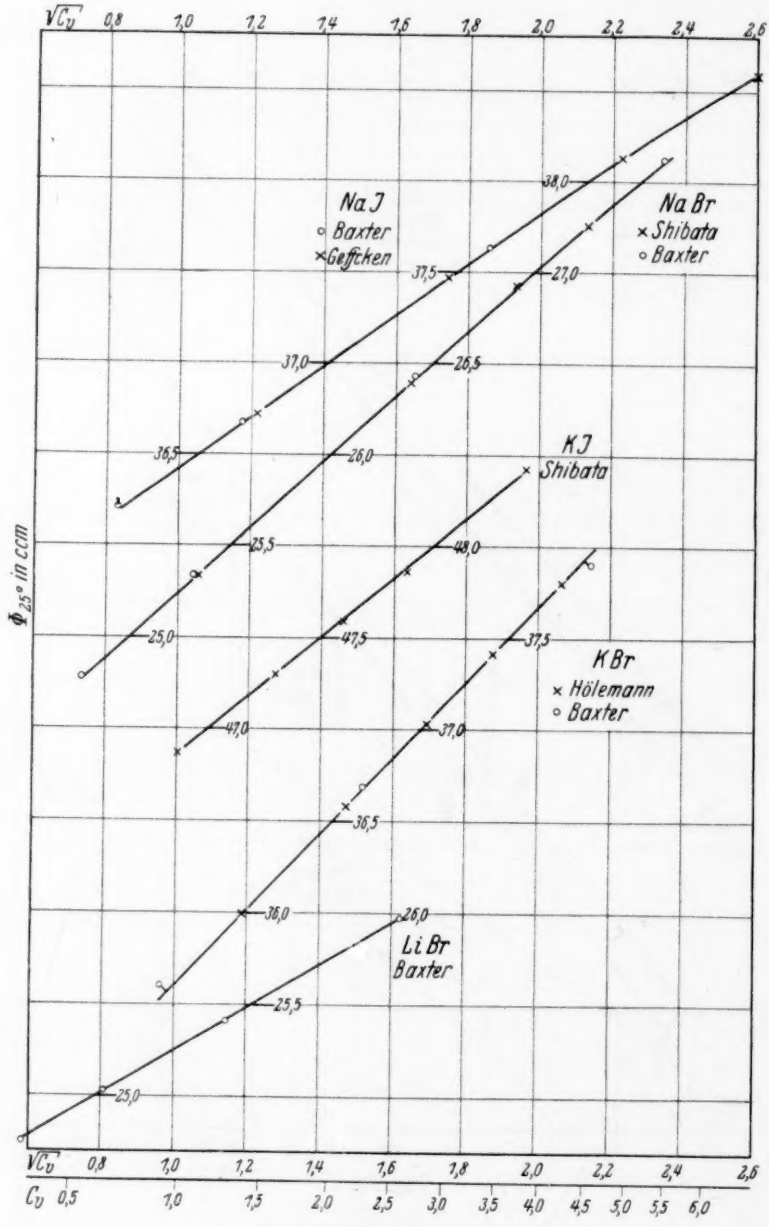

$\sqrt{C_v}$ 0,8 1,0 1,2 1,4 1,6 1,8 2,0 2,2 2,4 2,6
Na J
Baxter
Geffcken
Na Br
Shibata
Baxter
KJ
Shibata
KBr
Hölemann
Baxter
Li Br
Baxter
38,0
37,5
37,0
36,5
27,0
26,5
26,0
25,5
25,0
48,0
47,5
47,0
37,5
37,0
36,5
38,0
26,0
25,5
25,0
$\Phi_{25°}$ in ccm
C_v 0,5 1,0 1,5 2,0 2,5 3,0 3,5 4,0 4,5 5,0 5,5 6,0

Fig. 18.

von Φ lässt sich jetzt mit Hilfe der linearen Beziehung, besonders wenn nur wenige Messwerte vorliegen, natürlich leichter und exakter ausführen. Gleichzeitig ist eine kritische Sichtung vorhandener Messungen leicht möglich. Als Beispiel sind in Fig. 19 für KCl die Φ-Werte, berechnet aus einer Reihe von Messungen verschiedener Autoren[1]), aufgetragen. Die Streuung der einzelnen Messreihen vom Kurvenverlauf[2]) erlaubt einen Schluss auf die Genauigkeit der ihnen zugrunde

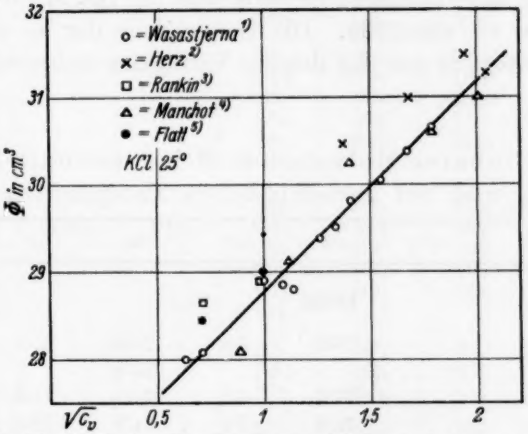


Fig. 19. Vergleich der Messungen verschiedener Autoren an KCl bei 25°.

1. Landolt-Börnstein, Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 273. 2. Landolt-Börnstein, Tabellen, Bd. I, S. 420. 3. Landolt-Börnstein, Tabellen, Bd. I, S. 423. 4. Landolt-Börnstein, Tabellen, Erg.-Bd. I, S. 207. 5. Landolt-Börnstein, Tabellen, Bd. I, S. 437.

liegenden Messungen. Da die Genauigkeit der in den Tabellen von Landolt-Börnstein angegebenen, sehr zahlreichen Dichtewerte nicht ohne weiteres ersichtlich ist[3]), so ist die angegebene Kontrolle für viele Zwecke sehr wertvoll. Die Genauigkeit der mit Hilfe der Be-

---

[1]) Entnommen aus den Tabellen von Landolt-Börnstein.

[2]) Die vorzügliche Übereinstimmung zwischen den Messungen von Baxter einerseits und den aus dem hiesigen Institut andererseits (vgl. Fig. 17 und 18) lässt die beiderseitigen Resultate als geeignete Grundlage für eine Kontrolle anderer Messungen erscheinen. Deshalb wurde in der Fig. 19 die auf Grund der Messungen von Baxter und der Messungen aus dem hiesigen Institut resultierende Gerade eingezeichnet. Die einzelnen Messpunkte wurden der Übersichtlichkeit halber fortgelassen.

[3]) Bei manchen Messungen erwies sich die vorletzte angegebene Dezimale als unsicher.

ziehung (I) ermittelten Dichtewerte ist nahe gleich dem wahrscheinlichen Fehler der zur Berechnung von K und Φ verwendeten besten Dichtemessungen.

Aus den in dieser Arbeit für einzelne Temperaturen bestimmten K- und Φ-Werten (vgl. Tabelle 2 und 3) lassen sich (vgl. die II. Mitteilung) die für dazwischenliegende Temperaturen gültigen Werte interpolieren, wodurch es möglich wird, für jede beliebige Temperatur und Konzentration [betreffs des Gültigkeitsbereichs von (I) vgl. S. 15f.] die zugehörige Dichte zu ermitteln. Die Genauigkeit der so erhaltenen Werte hängt natürlich von der der zur Verfügung stehenden K- und Φ_0-Werte ab.

Tabelle 2. Scheinbares Molvolumen Φ bei unendlicher Verdünnung und bei verschiedenen Temperaturen.

	$t°$	F	Δ	Cl	Δ	Br	Δ	J
H	25			**18·20**				
Li	0			$15{\cdot}2_5$	$6{\cdot}6_5$	$21{\cdot}9_0$	$10{\cdot}7_5$	$32{\cdot}6_5$
	20					$23{\cdot}3_5$		
	25			$17{\cdot}0_6$	$7{\cdot}0_1$	$24{\cdot}0_7$	$11{\cdot}5_3$	$35{\cdot}6_0$
	50			$16{\cdot}9_0$	$7{\cdot}4_7$	$24{\cdot}3_7$	$12{\cdot}4_3$	$36{\cdot}8_0$
	70			$16{\cdot}2_2$	$7{\cdot}6_8$	$23{\cdot}9_0$	$13{\cdot}0_5$	$36{\cdot}9_5$
Na	0			$12{\cdot}4_0$	$6{\cdot}5_5$	$18{\cdot}9_5$	10·7	29·7
	25			**16·28**	$7{\cdot}1_7$	$23{\cdot}4_5$	$11{\cdot}5_5$	$35{\cdot}0_0$
	35			$17{\cdot}2_5$	$7{\cdot}2_0$	$24{\cdot}4_5$		
	45			$17{\cdot}6_0$	$7{\cdot}5_0$	$25{\cdot}1_0$		
	50			$17{\cdot}8_5$	$7{\cdot}5_5$	$25{\cdot}4_0$	$12{\cdot}3_5$	$37{\cdot}7_5$
	70					$25{\cdot}8_0$		
K	0			$23{\cdot}0_0$	$6{\cdot}5_5$	$29{\cdot}5_5$	$10{\cdot}7_2$	$40{\cdot}2_7$
	25	$6{\cdot}6_0$	$19{\cdot}7_6$	**26·36**	$7{\cdot}1_8$	$33{\cdot}5_4$	$11{\cdot}6_9$	$45{\cdot}2_3$
	35			$27{\cdot}2_2$	$(7{\cdot}0_5)$	$34{\cdot}2_7$	$11{\cdot}9_8$	$46{\cdot}2_5$
	45			$27{\cdot}5_0$	$7{\cdot}3_7$	$34{\cdot}8_7$	$12{\cdot}1_8$	$47{\cdot}0_5$
	50			$27{\cdot}6_3$	$7{\cdot}5_7$	$35{\cdot}2_0$	$12{\cdot}3_8$	$47{\cdot}5_3$
	70			$27{\cdot}8_5$				
Rb	0			$28{\cdot}0_5$	$6{\cdot}5_5$	$34{\cdot}6_0$	$10{\cdot}8_0$	$45{\cdot}4_0$
	25			$31{\cdot}7_1$	$6{\cdot}9_9$	$38{\cdot}7_0$	$11{\cdot}7_0$	$50{\cdot}4_0$
	50			$32{\cdot}8_7$	$7{\cdot}4_3$	$40{\cdot}3_0$	$12{\cdot}5_0$	$52{\cdot}8_0$
Cs	0			$35{\cdot}4_0$	$6{\cdot}5_5$	$41{\cdot}9_5$	$10{\cdot}8_0$	$52{\cdot}7_5$
	25			$39{\cdot}0_2$	$7{\cdot}1_8$	$46{\cdot}2_0$	11·7	47·9
	50			$40{\cdot}2_7$	$7{\cdot}5_3$	$47{\cdot}8_0$	$12{\cdot}3_5$	$60{\cdot}1_5$
	70			$40{\cdot}5_0$	$7{\cdot}8_0$	$48{\cdot}3_0$	$13{\cdot}0_0$	$61{\cdot}3_0$

Tabelle 3.

Wert der Konstanten K für verschiedene Temperaturen.

	$t°$	F	Δ	Cl	Δ	Br	Δ	J
H	25			**0·83**				
Li	0			$2·0_5$	$0·3_5$	$(1·7_0)$	$0·3_8$	$(1·3_2)$
	20					$(1·2_5)$		
	25			$1·4_2$	$0·2_5$	$(1·1_7)$	$0·3_2$	$(0·8_5)$
	50			$1·4_7$	$0·3_1$	$(1·1_6)$	$0·5_6$	$(0·6_0)$
	70			$1·6_0$	$0·3_0$	$(1·3_0)$	$0·6_8$	$(0·6_2)$
Na	0			$3·2_0$	$0·3_0$	$2·9_0$	$0·1_8$	$2·7_2$
	25			**2·22**	$0·4_2$	**1·80**	$0·3_8$	**1·42**
	35			$1·9_2$	$0·3_7$	$1·5_5$		
	45			$1·9_0$	$0·4_7$	$1·4_3$		
	50			$1·8_5$	$0·5_0$	$1·3_5$	$0·5_0$	$0·8_5$
	70							
K	0			$3·3_0$	$0·2_0$	$3·1_0$	$0·1_0$	$3·0_0$
	25	**3·35**	0·94	**2·41**	$0·3_5$	$2·0_6$	$0·4_4$	$1·6_2$
	35			2·2	0·3	$1·9_0$	$0·4_8$	$1·4_2$
	45			$2·1_5$	$0·4_0$	$1·7_5$	$0·4_7$	$1·2_8$
	50			$2·1_0$	$0·4_3$	$1·6_7$	$0·4_9$	$1·1_8$
	70			$2·0_5$				
Rb	0			$3·3_2$	$0·1_9$	$3·1_3$	$0·2_8$	$2·8_5$
	25			**2·31**	$0·2_8$	$2·0_3$	0·4	1·6
	50			$2·0_7$	$0·3_2$	$1·7_5$	$0·5_8$	$1·1_7$
Cs	0			$3·1_8$	$0·1_6$	$3·0_2$	$0·1_6$	$2·8_6$
	25			**2·25**	$0·3_5$	$1·9_0$	$0·4_3$	$1·4_7$
	50			$2·0_3$	$0·4_3$	$1·6_0$	$0·4_2$	$1·1_8$
	70			$2·0_5$	$0·4_5$	$1·6_0$	$0·6_0$	$1·0_0$

Zusammenfassung.

1. Die Werte des scheinbaren Molvolumens Φ mit den zugehörigen Werten von C_v und $\sqrt{C_v}$ wird auf Grund der besten vorliegenden Dichtemessungen für sämtliche Alkalihalogenide, mit Ausnahme der Fluoride von *Li*, *Na*, *Rb* und *Cs*, sowie für *HCl* und $BaCl_2$ tabellarisch zusammengestellt.

2. Durch graphische Darstellung von Φ gegen $\sqrt{C_v}$ wird gezeigt, dass die von Masson gefundene Beziehung

$$\Phi = \Phi_0 + K\sqrt{C_v}$$

mit grosser Genauigkeit bei gegebener Temperatur für ein grosses Temperatur- und Konzentrationsintervall erfüllt ist. Für *NaBr* konnte die Gültigkeit der Beziehung auf Grund eigener Messungen bis herab zu $^1/_{100}$ norm. festgestellt werden.

3. Es wird in einer Tabelle eine Zusammenstellung der Φ_0- und K-Werte bei verschiedenen Temperaturen gegeben.

4. Es wird der Zusammenhang zwischen partiellem molarem Volumen und scheinbarem Mol-Volumen für den Fall der Quadratwurzelbeziehung abgeleitet.

5. Es wird festgestellt, dass die in 2. erwähnte Beziehung ein sehr bequemes Mittel in die Hand gibt, um mit grosser Genauigkeit Dichten von Lösungen gegebener Konzentration und Temperatur zu berechnen und dass mit ihrer Hilfe eine kritische Sichtung des in den Tabellenwerken ausgegebenen Materials leicht möglich ist.

Herrn Prof. K. Fajans möchte ich für sein warmes Interesse an dieser Arbeit ergebenst danken. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche mir durch Gewährung eines Stipendiums die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht hat, bin ich zu grossem Dank verpflichtet.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.
April 1931.

Über den Nullpunkt der Ladung von Silber.

Von

M. Proskurnin und A. Frumkin.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 3. 31.)

Es wurden zwei Methoden ausgearbeitet, welche die unmittelbare Beobachtung der bei der Berührung von einer entgasten Silberoberfläche mit einer wässerigen Lösung eintretenden Adsorptionseffekte erlauben. Der Nullpunkt der Ladung einer angeätzten Silberoberfläche ergab sich dabei bei einem $\varepsilon_h = 0{\cdot}51$ in angenäherter Übereinstimmung mit den Resultaten von Billitzer und Bennewitz.

Der Nullpunkt der Ladung der Trennungsfläche Quecksilber/wässerige Lösung liegt bekanntlich, wenn die Lösung keine kapillaraktiven Substanzen enthält, bei einer kathodischen Polarisation von etwa 0,5 Volt gegen eine Normalkalomelelektrode gemessen ($\varepsilon_h \sim -0{\cdot}22$).

Die Theorie der kapillarelektrischen Methoden, welche bei der Ermittelung dieses Nullpunktes zur Verwendung kommen, ist in der letzten Zeit mehrfach diskutiert worden[1]), und wir brauchen hier nicht weiter auf sie einzugehen.

Unter „Ladung" der Metalloberfläche verstehen wir im folgenden die Elektrizitätsmenge, welche durch die Oberfläche in die Lösung

---

[1]) Frumkin, Erg. exakt. Naturwiss. **7**, 235. 1928. Colloid symposium Annual **7**, 89. 1930. König und Lange, Z. Elektrochem. **35**, 686. 1929. Vgl. auch Bennewitz und Delijannis, Z. physikal. Ch. **125**, 144. 1927; dagegen Frumkin und Obrutschewa, Z. physikal. Ch. **138**, 246. 1928. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit (Monatsh. Ch. **53/54**, 813. 1929) erhebt Billitzer gegen die Bestimmung des Nullpunktes der Ladung einer *Hg*-Oberfläche mittels einer Tropfelektrode den Einwand, dass die *Hg*-Oberfläche bei den in Betracht kommenden Potentialwerten mit einer Wasserstoffschicht bedeckt ist, welche die Resultate der Versuche fälschen soll. Aus der weitgehenden Unabhängigkeit der Oberflächenspannung von polarisiertem Quecksilber vom p_H der Lösung folgt aber eindeutig, dass die Oberflächendichte des Wasserstoffs an der *Hg*-Oberfläche zu vernachlässigen ist, was diesen Einwand hinfällig macht. Anmerkung bei der Korrektur: In einer soeben erschienenen Arbeit (Z. physikal. Ch. (A) **153**, 443. 1931) versuchen Bennewitz und Küchler, anknüpfend an die Arbeit von Bennewitz und Delijannis, loc. cit., die Unrichtigkeit der üblichen kapillarelektrischen Bestimmungsmethoden des Nullpunktes der Ladung einer *Hg*-Oberfläche darzutun. Unserer Meinung nach ist aber das in dieser Arbeit angeführte Versuchsmaterial durchaus ungeeignet um derartige Schlüsse zu begründen, worauf demnächst an anderer Stelle ausführlich eingegangen werden soll.

geschickt werden muss, um die Konzentration der potentialbestimmenden Ionen in der Lösung konstant zu erhalten, wenn die Metalloberfläche um 1 cm^2 vergrössert wird. Die Konzentrationsänderungen bei der Oberflächenvergrösserung können durch die Entstehung und den Verbrauch der potentialbestimmenden Ionen bei der Ausbildung der Doppelschicht bedingt werden, sowie durch ihre spezifische Adsorption, welche wir von einer Entladung an der Oberfläche nicht zu unterscheiden brauchen[1]).

Der Nullpunkt der auf diese Weise definierten Ladung der Quecksilberoberfläche kann einwandfrei ermittelt werden, hat aber mit dem Nullpunkte der gesamten P. D. („absoluter Nullpunkt"), wie schon mehrfach hervorgehoben wurde, nichts zu tun[2]); experimentelle Methoden zur Ermittelung letzterer Grösse liegen überhaupt nicht vor und wir wollen in nachfolgenden uns nur mit dem Problem des Nullpunktes der Ladung beschäftigen.

Bestimmungen der Lage dieses Nullpunktes an Oberflächen von flüssigen Amalgamen und von flüssigem Gallium haben ergeben, dass diese von der Natur der Metalloberfläche stark abhängig ist, also durchaus nicht als eine universelle Konstante betrachtet werden kann[3])

Im Falle von festen Metallen bereitet die Bestimmung dieses Nullpunktes viel grössere Schwierigkeiten. Wenn wir von den Arbeiten von Möller[4]) absehen, auf die an anderer Stelle ausführlich eingegangen werden soll, so können die anderen Methoden die für feste Metalle vorgeschlagen wurden im wesentlichen in zwei Gruppen eingeteilt werden: die elektrokinetischen und die Adsorptionsmethoden. Bekanntlich haben zahlreiche Messungen, welche nach diesen Methoden mit festen Metallen und insbesondere mit Silber angestellt wurden[5]) einen Nullpunkt ergeben, welcher bei einem ε_h gleich 0·4 bis 0·5 Volt liegt. Freundlich und seine Mitarbeiter haben dann die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der elektrokinetischen und der kapillarelektrischen Methoden durch die Einführung des Begriffes des ζ-Potential-

[1]) Vgl. Frumkin und Gorodetzkaya, Z. physikal. Ch. **136**, 464. 1928. Die Beeinflussung der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen durch die Coulombschen Kräfte seitens der Ladung der Oberfläche braucht man nicht zu berücksichtigen, solange ihre Konzentration in der Lösung klein ist im Vergleiche mit der Konzentration anderer Ionensorten. [2]) Vgl. z. B. Frumkin, Erg. exakt. Naturwiss. loc. cit. S. 272. [3]) Frumkin und Gorodetzkaya, loc. cit. und Z. physikal. Ch. **136**, 215. 1928. Frumkin und Cirves, J. physical Chem. **34**, 74. 1930. [4]) Möller, Z. physikal. Ch. **65**, 226. 1908. [5]) Literaturangaben bei Billitzer, Monatsh. Ch. **53/54**, 813. 1929.

sprunges geklärt[1]). Wie einer von uns schon bemerkt hat, kann aber die Verschiedenheit zwischen den Resultaten, welche mit festen Metallen und mit Quecksilber erhalten wurden zum Teil auch dadurch bedingt sein, dass der Nullpunkt der Ladung für die in Betracht kommenden festen Metalle tatsächlich bei einen vom *Hg*-Nullpunkte gänzlich verschiedenem Potentialwerte liegt[2]).

Diese Voraussetzung wird dadurch bestätigt, dass auch die unmittelbare Bestimmung der Adsorptionseffekte, welche bei der Berührung von dispersen festen Körpern mit wässerigen Lösungen auftreten, im Falle von Platin und Kohle[3]) zu Resultaten führt, welche keine Zweifel darüber lassen, dass der Nullpunkt der Ladung für diese Systeme nicht bei demselben Potential wie der *Hg*-Nullpunkt liegen kann[4]).

Unter allen festen Metallen ist Silber besonders oft untersucht worden. Die Ladung der Silberoberfläche wurde nach verschiedenen elektrokinetischen Methoden bestimmt (Strömungsströme, Ströme durch fallende Teilchen, Kataphorese), wobei eine Umkehr der Ladung im Gebiete des Billitzerschen Nullpunktes beobachtet wurde[5]).

In der letzten Zeit hat schliesslich Bennewitz[6]) ausführliche Versuche mit Silber nach der „Schabmethode" angestellt, wobei ein Nullpunkt der Ladung ebenfalls bei $\varepsilon_h = 0{\cdot}475$ gefunden wurde. Trotzdem diese Arbeit zweifellos mit grosser Sorgfalt und Genauigkeit ausgeführt worden ist, schien uns dieses Resultat kaum beweisend, da die physikalischen Grundlagen der Schabmethode sicherlich noch einer Klärung bedürfen[7]).

Es schien uns daher wünschenswert, die Ladung der Silberoberfläche auf Grund direkter Messungen der Adsorptionseffekte, welche

[1]) Freundlich, Kapillarchemie S. 356, 1930. [2]) Colloid symposium Annual **7**, 103. 1930. [3]) Vgl. Bruns und Frumkin, Z. physikal. Ch. **141**, 155. 1929. Billitzer, Z. physikal. Ch. **45**, 327. 1903. [4]) In diesem Zusammenhange wollen wir noch darauf hinweisen, dass Quecksilbersole, im Gegensatz z. B. zu Silbersolen, sich bei kataphoretischen Messungen als positiv geladen erweisen (Nordlund, Diss. Upsala 1918). Es besteht also im Falle von *Hg*, soweit man zur Zeit beurteilen kann, keine Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Methoden. Eine ausführliche Untersuchung des elektrokinetischen Verhaltens von Quecksilber ist in unserem Laboratorium im Gange. [5]) Billitzer, loc. cit. [6]) Bennewitz, Z. physikal. Ch. **124**, 115. 1926. [7]) Vgl. auch Lange und Berger, Z. Elektrochem. **36**, 980. 1930. In der mehrfach zitierten Arbeit von Billitzer sind noch einige Angaben über Ströme, die bei der Dehnung von Metalldrähten beobachtet werden, angeführt, deren Ergebnisse aber zu verwickelt erscheinen als dass es möglich wäre zu diesen Versuchen eine Stellung zu nehmen.

bei der Berührung von einer reinen Silberoberfläche mit einer wässerigen Lösung beobachtet werden können, zu ermitteln. Solche Adsorptionseffekte sind schon von RUDBERG und EULER[1]) untersucht worden; ihre Messungen erstrecken sich aber nur auf verhältnismässig hohe Konzentrationen von *Ag*-Ionen und können zur Ermittelung der Lage des Nullpunktes nicht verwertet werden. Nach einigen Vorversuchen fanden wir, dass das aufgestellte Problem nach zwei etwas verschiedenen Methoden gelöst werden kann.

Experimenteller Teil.

Bei der ersten Methode werden die Konzentrationsänderungen, welche bei der Berührung von Silber und Lösung auftreten, potentiometrisch ermittelt. Wir bemühten uns, diese Versuche unter möglichstem Ausschlusse von Gasen auszuführen, da die Anwesenheit einer adsor-

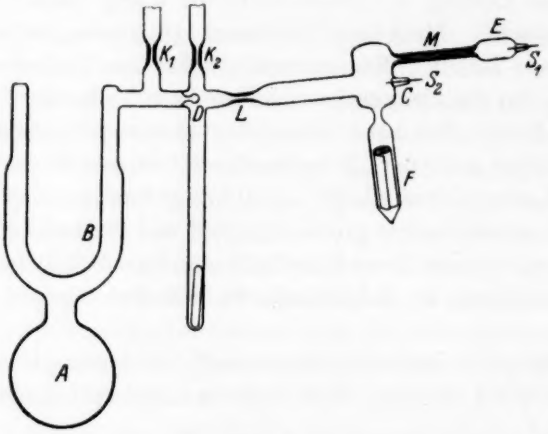


Fig. 1.

bierten Gasschicht auf der Metalloberfläche, sowie die von Gasmolekülen in der Lösung einen tiefgehenden Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen Metall und Lösung ausüben können. Die Anordnung, welche bei diesen Versuchen zur Verwendung kam, ist auf Fig. 1 abgebildet.

Der adsorbierende Silberkörper befand sich in *F*. Er wurde durch Zusammenrollen eines Stückes von Silberblech „Kahlbaum" hergestellt; die Grösse der aus den geometrischen Dimensionen ermittelten

[1]) RUDBERG und EULER, Z. Physik **13**, 275. 1923.

Oberfläche war etwa 100 cm^2 gleich. Das Silber wurde vor dem Versuche in 25% HNO_3 bei 60° 2 Minuten angeätzt und hatte nach dem Ätzen eine gleichmässige matte Oberfläche. Um den Silberkörper zu entgasen, wurde das Rohr K_2 an eine Hochvakuumpumpe angeschlossen. Das Gefäss C wurde zuerst mit Wasserstoff gefüllt, das Silber mittels eines elektrischen Ofens auf 400° C erhitzt, der Wasserstoff bei dieser Temperatur nach Möglichkeit abgepumpt, und das Rohr K_2 sodann abgeschmolzen[1]). Während dieser Operation war das System gegen Eindringen von Hg-Dämpfen mittels einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle geschützt.

Die Entgasung der Lösung erfolgte in A. Etwa 2 cm^3 einer 0·9 norm. KNO_3-Lösung, welche eine kleine Beimengung von $AgNO_3$ enthielt, wurden vor dem Versuche in A eingeführt. Das Rohr K_1 wurde mit einer Vakuumleitung verbunden und die Flüssigkeit unter vermindertem Druck zum Sieden gebracht. Um die Menge der abdestillierten Flüssigkeit zu ermitteln und eine entsprechende Korrektur an der Konzentration der Flüssigkeit anzubringen, wurden die Dämpfe mittels einer mit flüssigen Luft gekühlten Falle abgehalten. Die Entgasung wurde dann noch weiter geführt, indem das Gefäss B mit flüssiger Luft gefüllt wurde. Die Flüssigkeit verdampfte jetzt unter ständigem Abpumpen, wobei die Wasserdämpfe sich auf der gekühlten Glasoberfläche kondensierten. Diese Operation wurde fortgesetzt bis der Boden des Gefässes A trocken wurde. Das Rohr K_1 wurde dann abgeschmolzen und nach Entfernen der flüssigen Luft und Auftauen der kondensierten Dämpfe die Lösung in A gut durchgemischt. Sodann wurde das Glaskügelchen D zertrümmert, etwa 10 cm^3 der Lösung in C und E eingeführt und das Gefäss C bei L abgeschmolzen. Während dieser Operation befand sich das Gefäss C ständig in einer solchen

[1]) Nach den Angaben von Chapman und Hall [Pr. Roy. Soc. (A) **124**, 478. 1929] muss bei der verwendeten Temperatur eine vollkommene Reduktion der Sauerstoffbelegung der Silberoberfläche mit Sicherheit eintreten. Wasserstoff wird nach Benton und Elgin (J. Am. chem. Soc. **51**, 7. 1929) von Silber nur schwach adsorbiert, so dass merkliche Mengen Wasserstoff unter diesen Bedingungen auf der Silberoberfläche nicht hinterbleiben können. Nach Suhrman (Z. Elektrochem. **35**, 681. 1929) ist die langwellige Grenze des Photoeffektes an Silber gegen Spuren von Wasserstoff sehr empfindlich, dieses dürfte aber von den Eigenschaften einzelner isolierter Punkte der Oberfläche abhängen; auf den Vorgang der Ausbildung der Doppelschicht sollten aber Wasserstoffmengen, die wesentlich geringer sind als die Menge, welche zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht notwendig ist, keinen merklichen Einfluss ausüben.

Lage, dass die Lösung mit dem Silberkörper in F nicht in Berührung kommen konnte. Die Lösung wurde mehrmals durch das Kapillarrohr M aus E nach C und rückwärts umgegossen, so dass etwaige vorhandene kleine Konzentrationsunterschiede ausgeglichen wurden. Dann wurden die beiden Silberelektroden mit der Lösung bedeckt und kurzgeschlossen, bis sich keine Potentialverschiedenheiten zwischen ihnen mehr nachweisen liessen. Die kurzen Stücke eingeschmolzener Silberdrähte, welche als Elektroden dienten, hatten eine ganz kleine und ungeätzte Oberfläche (0·1 cm²) und konnten keine merklichen Adsorptionseffekte hervorrufen. Nachdem diese vorläufigen Operationen ausgeführt waren, wurde die Lösung (2·5 bis 3 cm³) mit dem Silberkörper in Berührung gebracht und zur Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichtes etwa 1 Stunde geschüttelt. Die Kugel E und das Kapillarrohr M blieben dabei mit der ursprünglichen Lösung gefüllt. Nach dem Schütteln wurde die Lösung in F mit der Silberelektrode S_2 in Berührung gebracht und die Veränderung der Konzentration der Silberionen aus der Potentialdifferenz zwischen S_1 und S_2 ermittelt. Letztere wurde nach der Kompensationsmethode gemessen, wobei als Nullinstrument ein hochempfindliches Galvanometer mit einem vorgeschalteten Widerstande von $3 \cdot 10^6$ Ohm zur Verwendung kam. Wir konnten uns überzeugen, dass ein merklicher Ausgleich der Silberionenkonzentration durch das Kapillarrohr M während der Versuchsdauer nicht stattfand. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 1 angegeben (Fig. 2).

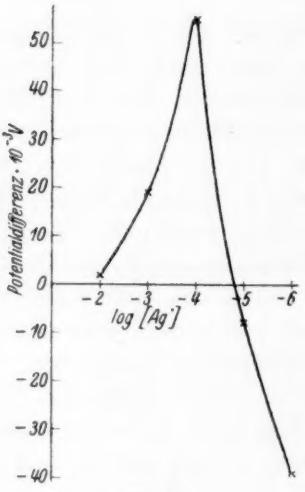


Fig. 2.

Die Genauigkeit der Resultate ist am grössten für nicht zu grosse und auch nicht zu kleine Werte der Ag-Ionenkonzentration. Aus dem Effekte welcher $x = 10^{-3}$ entspricht, berechnet sich die adsorbierte Menge von Silberionen zu $2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}\,(10^{-3} - 7 \cdot 10^{-4}) = 7{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ Molen ($2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ Volumen der Lösung in Litern, $7 \cdot 10^{-4}$ Endkonzentration der Lösung). Der Adsorptionseffekt pro Quadratzentimeter der adsorbierenden Silberoberfläche ergibt sich daraus zu $7{\cdot}5 \cdot 10^{-9}$ Molen. Rudberg und Euler fanden bei einer Anfangskonzentration von $AgNO_3$

gleich $5 \cdot 10^{-3}$ norm. einen $4 \cdot 10^{-9}$ Molen pro Quadratzentimeter gleichen Adsorptionseffekt, ihre Lösung enthielt aber kein KNO_3.

Tabelle 1.

Anfangskonzentration der Lösung norm. $KNO_3 + x\,AgNO_3$	Potentialdifferenz zwischen S_1 und S_2
$x = 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$ Volt
$x = 10^{-3}$	$19 \cdot 10^{-3}$ „
$x = 10^{-4}$	$55 \cdot 10^{-3}$ „
$x = 10^{-5}$	$-\ 8 \cdot 10^{-3}$ „
$x = 10^{-6}$	$-\ 39 \cdot 10^{-3}$ „
Norm. KNO_3 mit Ag_2O gesättigt	$-\ 14 \cdot 10^{-3}$ „
Dieselbe Lösung + 0·003 norm. HNO_3 .	$-\ 12 \cdot 10^{-3}$ „

Die zweite Methode, welche wir zur Ermittelung der Ladung der Silberoberfläche verwendeten, bestand in der direkten Bestimmung der Elektrizitätsmenge, welche zur Aufladung einer Silberelektrode notwendig ist, wenn diese mit einer Lösung von gegebener Zusammensetzung in Berührung kommt. Die experimentelle Anordnung ist auf

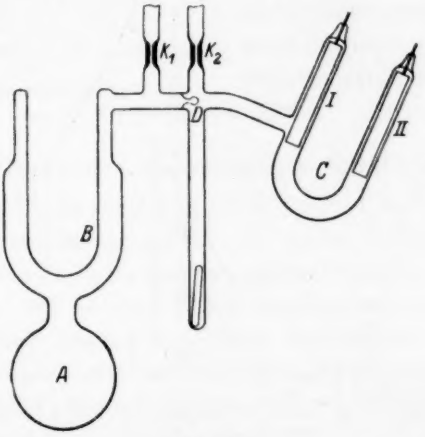


Fig. 3.

Fig. 3 abgebildet. I und II sind zwei Silberelektroden, deren Oberfläche je 100 cm² gleich war. Die Vorbehandlung der Silberoberfläche und der Lösung war dieselbe wie bei der ersten Versuchsserie. Nach dem Zerschlagen der Kugel D wurde die Flüssigkeit mit der Elektrode I in Berührung gebracht; das Gefäss C hatte dabei eine solche Lage, dass die Elektrode II mit der Flüssigkeit nicht in Berührung kam.

Tabelle 2.

Anfangskonzentration der Lösung norm. $KNO_3 + x\,AgNO_3$	Elektrizitätsmenge pro cm² der scheinbaren Oberfläche
$x = 10^{-2}$	$270 \cdot 10^{-6}$ Coulomb
$x = 10^{-3}$	$900 \cdot 10^{-6}$ „
$x = 3 \cdot 10^{-4}$	$740 \cdot 10^{-6}$ „
$x = 10^{-5}$	$-170 \cdot 10^{-6}$ „
$x = 10^{-6}$	$-215 \cdot 10^{-6}$ „

Nach Abschmelzen des Rohres K_2 wurde das Gefäss C längere Zeit geschüttelt, so dass ein Adsorptionsgleichgewicht zwischen der Oberfläche der Elektrode I und der Lösung sich einstellen musste. Das Gefäss C wurde dann umgekippt, so dass die Lösung auch mit der Elektrode II in Berührung kam, die Elektroden I und II wurden kurzgeschlossen und die Stromstärke im äusseren Kreise mittels eines Galvanometers (Empfindlichkeit $0{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ A, innerer Widerstand 6 Ω) gemessen. Die Beobachtung der Stromstärke dauerte gewöhnlich 2 Stunden. Nach dem Verlaufe dieses Zeitintervalls fiel die Stromstärke bis zu einem unmessbaren Werte ab. Die beobachteten Werte der Stromstärke wurden

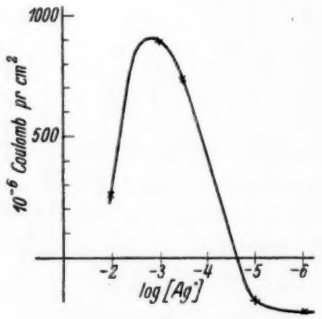


Fig. 4.

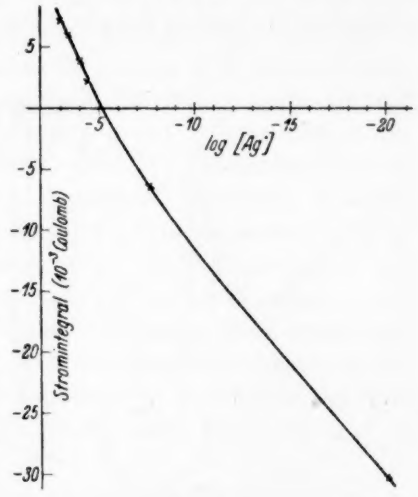


Fig. 5.

in ihrer zeitlichen Abhängigkeit auf Millimeterpapier aufgetragen und das Stromintegral aus der erhaltenen Kurve ermittelt. Die Elektrizitätsmengen, die auf diese Weise berechnet wurden, wurden verdoppelt (siehe weiter unten) und durch die Grösse der Oberfläche der Elektroden (100 cm²) dividiert. Die erhaltenen Zahlen sind in der Tabelle 2 angegeben (Fig. 4).

In einer anderen Versuchsserie wurde die adsorbierende Silberoberfläche durch Zerstäuben von Silberelektroden unter vermindertem Drucke in Wasserstoff hergestellt und der Wasserstoff dann bei etwa 400° abgepumpt. Die ursprüngliche Oberfläche der Elektroden war in diesem Falle nur 4 cm^2 gleich. Das zerstäubte Silber bedeckte die Wandoberfläche mit einer zusammenhängenden Schicht, welche mit den Silberelektroden leitend verbunden war. Im übrigen war die Versuchsanordnung mit der auf Fig. 3 abgebildeten nahezu identisch. In dieser Serie kamen Lösungen zur Verwendung, in denen die Silberionenkonzentration nicht einfach durch Verdünnung, sondern auch durch Bildung von schwerlöslichen Salzen und durch Komplexbildung heruntergedrückt wurde.

Die Resultate sind in Tabelle 3 angegeben (Fig. 5).

Tabelle 3.

Zusammensetzung der Lösung	Stromintegral
Norm. KNO_3 + 10^{-3} norm. $AgNO_3$	$7{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$ Coulomb
„ $KNO_3 + 5 \cdot 10^{-4}$ „ $AgNO_3$	$6{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$ „
„ KNO_3 + 10^{-4} „ $AgNO_3$	$3{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$ „
„ $KNO_3 + 5 \cdot 10^{-5}$ „ $AgNO_3$	$2{\cdot}25 \cdot 10^{-3}$ „
„ $KOH + Ag_2O$ (gesättigt)	$-6{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$ „
„ $KNO_3 + 0{\cdot}1$ norm. $KCN + 0{\cdot}001$ norm. $AgNO_3$ . .	$\sim -30{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$ „

Diskussion der erhaltenen Resultate.

Die erste Methode ergibt einen Nullpunkt der Ladung bei einer Silberionenkonzentration gleich $1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ norm. Dieses entspricht einem ε_h-Werte, welcher 0·51 Volt gleich ist, also nahe an den BENNEWITZschen Nullpunkt liegt. Bei höheren Silberionenkonzentrationen werden bei der Berührung von Lösung und Silber der letzteren Ionen entzogen, dieses ladet sich also positiv auf und zieht Anionen aus der Lösung an, bei niedrigeren $[Ag^{\cdot}]$-Werten sendet dagegen die Elektrode $Ag^{\cdot}$-Ionen in die Lösung und nimmt eine negative Ladung auf.

Es scheint uns, dass es kaum möglich ist die nach dieser Methode erhaltenen Resultate anders zu deuten als es hier getan wurde. Man könnte höchstens noch an eine reduzierende bzw. oxydierende Wirkung von Gasresten denken, welche an der Silberoberfläche noch haften konnten. In diesem Falle mussten aber die beobachteten Effekte in alkalischer und saurer Lösung ganz verschieden sein, was nicht zutrifft (Tabelle 1). Die Mengen der Silberionen, welche aus der Lösung ver-

schwinden bzw. in die Lösung geschickt werden, sollten als Funktion des Logarithmus der Endkonzentration der Lösung aufgetragen, eine gerade Linie ergeben. Dieses stimmt allerdings für den Fall der in Tabelle 1 angegebenen Versuchsserie gar nicht. Wir glauben, dass die Diskrepanz hauptsächlich davon herrührt, dass die Silberoberfläche in den verschiedenen Versuchen nicht vollkommen identische Eigenschaften hatte. Dieses konnte von kleinen Verschiedenheiten in den Bedingungen der Vorbehandlung herrühren, die wir bei der angewandten Versuchsmethodik bis jetzt nicht beseitigen konnten. Zur Zeit sind wir bemüht eine Methodik der Bearbeitung der Silberoberfläche auszuarbeiten, welche es ermöglichen würde diese in einem vollkommen reproduzierbaren Zustande zu erhalten. Der Versuch mit der 10^{-6} norm. gleichen $Ag^{\cdot}$-Ionenkonzentration ergab einen kleineren Effekt, als man erwarten könnte, bei diesen niedrigen Konzentrationen müssen aber alle Fehlerquellen einen grösseren Einfluss auf die Versuchsresultate ausüben.

Im Versuche, in dem die Anfangskonzentration der $Ag^{\cdot}$-Ionen 10^{-3} norm. war, betrug die Ladung der Silberoberfläche pro Quadratzentimeter $7{\cdot}5 \cdot 10^{-9} \cdot 96540 = 7{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ Coulomb und die Endkonzentration war $7 \cdot 10^{-4}$ norm. (Tabelle 1). Andererseits, da der Nullpunkt bei etwa $1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ liegt, ergibt sich der Potentialsprung in der Doppelschicht zu etwa 0·1 Volt. Unter der Annahme, dass die Kapazität der Doppelschicht 27 Mikrofarad/cm² gleich ist, also denselben Wert hat, welcher für eine Hg-Oberfläche in norm. KNO_3 aus kapillarelektrischen Daten berechnet wird[1]), ergibt sich, dass die wirkliche Oberfläche des geätzten Silbers im Verhältnis $\frac{7{\cdot}2 \cdot 10^{-4}}{27 \cdot 10^{-6} \cdot 0{\cdot}1} = 270$ grösser ist, als die scheinbare.

Dieser Wert erscheint, verglichen mit dem von Bowden und Rideal (etwa 50)[2]) etwas hoch. Die Verschiedenheit könnte aber durch die verschiedenen Bedingungen der Ätzung bedingt sein. Es ist auch zu beachten, dass die zerklüftete Metalloberfläche eine grössere Kapazität besitzen kann, als eine glatte.

[1]) Direkte Messungen der Polarisationskapazität, welche vor kurzem von Rideal und Bowden [Pr. Roy. Soc. (A) **120**, 70. 1928] ausgeführt wurden, ergeben Werte, die merklich niedriger liegen als die aus kapillarelektrischen Daten berechneten. Da es uns aber noch nicht ganz klar ist, ob es sich in diesem Falle um wirkliche Gleichgewichtsverhältnisse handelt, zogen wir es vor, von dem berechneten Werte Gebrauch zu machen. [2]) Loc. cit. S. 82 und Bowden und O'Connor, Pr. Roy. Soc. (A) **128**, 317. 1930.

Die Ergebnisse der zweiten Methode, welche übrigens nahezu denselben Wert für die Lage des Nullpunktes ergeben ($2 \cdot 10^{-5}$ norm. aus Tabelle 2 und $1 \cdot 10^{-5}$ norm. aus Tabelle 3), scheinen uns nicht so unzweideutig zu sein, als die der ersten, wenigstens was die absolute Grösse des Effektes betrifft.

Die Aufladung der frischen Oberfläche kann nämlich nur bei ganz kleinen Silberionenkonzentrationen in der Lösung mit der eines Kondensators verglichen werden. Bei höheren Silberionenkonzentrationen werden die für die Aufladung notwendigen Ionen zunächst den an die Elektrode grenzenden Schichten der Lösung entzogen (wir beschränken uns hier auf den Fall einer positiven Ladung der Oberfläche), es entstehen dabei Konzentrationsunterschiede, welche mit der Zeit zum Teil durch den Strom ausgeglichen werden, zum Teil aber durch Diffusion von Ionen aus der Lösung und Durchmischung der letzteren infolge von Konvektionsströmen sich auf ein grösseres Volumen verbreiten. Es ist klar, dass die Grösse der Stromstärke bei gegebener Ladung mit steigender Konzentration abfallen muss, da die relative Veränderung der Anfangskonzentration durch den Adsorptionsvorgang kleiner wird und gleichzeitig der Einfluss der Diffusion immer mehr hervortritt. Die Verhältnisse liegen übrigens ganz ähnlich, wie im Falle des Tropfelektrodenstromes beim Quecksilber, welcher bekanntlich in Lösungen, die Quecksilbersalze in höheren Konzentrationen enthalten praktisch auf Null heruntergeht[1]), und brauchen hier nicht eingehender diskutiert zu werden. Vergrössert man daher ausgehend vom Nullpunkte der Ladung die Konzentration der Lösung, so steigt das über ein gewisses Zeitintervall gemessene Stromintegral zunächst an, erreicht ein Maximum um dann praktisch auf Null herunterzugehen (Fig. 4). In einiger Entfernung vom Maximum kann der Einfluss der Diffusion vernachlässigt werden; in diesem Falle muss der Wert des Stromintegrals gleich der Hälfte der Ladung einer Elektrode sein, da der Effekt sich auf zwei Elektroden gleicher Kapazität verteilt.

Unter diesen Beschränkungen kann man, ähnlich wie dieses schon auseinandergesetzt wurde, auch aus den nach dieser Methode erhaltenen Daten die Grösse der wahren Oberfläche der Silberelektrode berechnen. Bei einer 10^{-3} norm. Konzentration ist die pro Quadratzentimeter der wahren Oberfläche unter denselben Voraussetzungen wie oben angegeben berechnete Ladung etwa $2{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$ Coulomb gleich, während der experimentelle Wert $9 \cdot 10^{-4}$ beträgt, also 330mal grösser ist.

[1]) Vgl. die von Frumkin und Cirves aufgenommenen Kurven; loc. cit. S. 82.

Alle drei Versuchsserien ergeben trotz der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen einen Nullpunkt der Ladung der Silberoberfläche, welcher um etwa 0·51 positiver als der Wasserstoffnullpunkt liegt, in genügender Übereinstimmung mit den Ergebnissen der elektrokinetischen Methoden. Wir können also vorläufig diesen Wert als ebenso gesichert betrachten, wie den am Anfange dieser Arbeit zitierten Quecksilberwert. Es ist höchst merkwürdig, dass *Hg* und *Ag*, deren Normalpotentiale so nahe beieinander liegen, so grosse Verschiedenheiten im Baue der Doppelschicht aufweisen.

Aus den angeführten Daten folgt es, dass aus einer *Hg* und einer *Ag*-Elektrode in wässerigen Lösungen eine Kette aufgebaut werden kann, welche eine P. D. gleich etwa 0·7 Volt aufweisen wird, trotzdem beide Elektroden im üblichen Sinne nicht aufgeladen sind. Diese P. D. kann also nur von Kontaktpotentialsprüngen herrühren, welche in den Grenzflächen Metall/Lösung oder aber zwischen beiden Metallen liegen. Leider konnten wir diese P. D. nicht mit dem Kontaktpotentialsprunge zwischen *Ag* und *Hg* im Vakuum vergleichen, da wir zuverlässige Bestimmungen der Austrittsarbeit für *Ag* in der Literatur nicht finden konnten. Beide Grössen brauchen übrigens nicht zusammenzufallen.

Wir möchten nochmals betonen, dass die angegebenen Grössen sich nur auf eine geätzte, bzw. stark aufgerauhte *Ag*-Oberfläche beziehen. Wir sind noch im unklaren, wie sich eine glatte Silberoberfläche verhalten wird. Versuche mit ungeätztem Silberblech sind im Gange, haben aber noch keine eindeutigen Resultate ergeben.

Diese Versuche sollen auch auf andere Metalle ausgedehnt werden.

Moskau, Karpow Institut für Chemie; Laboratorium für physikal. Chemie.
März 1931.

Über den Zustand der Oberfläche von platinierter Kohle bei gleichzeitiger Anwesenheit von H_2 und O_2 und über die Wirkungsweise von aktiven Zentren.

Von

A. Frumkin, S. Lewina und O. Zarubina.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 3. 31.)

Es werden Versuche über die Adsorption aus neutralen Salzlösungen durch O_2-beladene platinierte Kohle in einer H_2-Atmosphäre, sowie Versuche über die Adsorption durch platinierte Kohle in einer Knallgasatmosphäre beschrieben und der Schluss daraus gezogen, dass unter diesen Umständen die Oberfläche in allen ihren Punkten dasselbe elektrische Potential besitzt.

In früheren Arbeiten des einen von uns[1]) wurde es gezeigt, dass bei der Einführung von Platin in Kohle die Veränderungen der Eigenschaften der Kohlenoberfläche viel beträchtlicher sind, als man es nach der Grösse des vom *Pt* bedeckten Anteils der Oberfläche erwarten könnte und zwar erfolgt diese Veränderung nicht etwa so, dass bei Einführung von kleinen Mengen von *Pt* auf der im ganzen unverändert bleibenden Kohlenoberfläche Flecken auftreten, welche die Eigenschaften von platinierter Kohle besitzen, sondern es wird eine graduelle Veränderung der Eigenschaften der gesamten Oberfläche der Kohle beobachtet. Dieses wird bei der Untersuchung des Verhaltens von O_2-beladener Kohle in einer H_2-Atmosphäre klar, wie es sich aus den nachfolgenden Betrachtungen ergibt.

Im Falle von unplatinierter Kohle wird die O_2-Beladung durch H_2 bei Zimmertemperatur nicht reduziert und die sauerstoffbeladene Kohle behält auch in Gegenwart von Wasserstoff die Adsorptionseigenschaften, welche für eine Sauerstoffatmosphäre charakteristisch sind, d. h. sie adsorbiert aus wässerigen Lösungen Säuren, aber keine Basen, auch wenn die Lösung eine schwach alkalische Reaktion hat[2]). Bei Einführung von grösseren *Pt*-Mengen ($\sim 0{\cdot}1\,\%$) bekommt man

[1]) Bruns und Frumkin, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 152. 1929 und insbesondere Frumkin, Zur Theorie der Promotorwirkung. Vortrag an der 3. physikalisch-chemischen Tagung in Leningrad, Mai 1928, veröffentlicht in: Die Katalyse, Leningrad 1930. [2]) Bruns und Frumkin, loc. cit. und Z. physikal. Ch. (A) **47**, 125. 1930; Frumkin, Koll. Z. **51**, 123. 1930.

dagegen eine Kohle, welche in H_2 das Wasserstoffpotential annimmt (die Sauerstoffbeladung wird vom Wasserstoff reduziert); die H_2-beladene Kohle zeigt dann ein entgegengesetztes Adsorptionsverhalten — nämlich Adsorption von Basen und Nichtadsorption von Säuren selbst aus merklich sauren Lösungen[1]). Im Falle von Kohlen, welche kleine Mengen Platin enthalten könnte man zunächst erwarten, dass ein Teil der Kohlenoberfläche sich wie die Oberfläche von platinierter Kohle, der Rest aber wie die Oberfläche von unplatinierter Kohle verhalten wird. Unter dieser Voraussetzung sollte eine Kohle nach Einführung einer kleinen Menge *Pt* in demselben Masse die Fähigkeit zur Alkaliadsorption in einer H_2-Atmosphäre erlangen, wie sie die Fähigkeit zur Säureadsorption verliert. Der Versuch bestätigt diesen Schluss nicht.

Es folgt z. B. aus den Daten der anfangs zitierten Arbeit von Bruns und Frumkin[2]), dass eine Kohle, welche 0·004% *Pt* enthält, in Gegenwart von H_2 aus einer sauren Lösung nur noch etwa 60% (im Vergleich mit unplatinierter Kohle) *HCl* aufnimmt; aus einer alkalischen Lösung wird aber unter denselben Bedingungen von dieser Kohle nicht etwa 40% der bei stärkerer Platinierung aufgenommenen Alkalimenge adsorbiert, sondern die Alkaliadsorption ist gleich Null. Das beobachtete Verhalten kann dagegen unschwer gedeutet werden, wenn man annimmt, dass die Einführung von *Pt* eine graduelle Verschiebung des Potentials der gesamten Kohlenoberfläche hervorruft. Aus dem Adsorptionsverhalten der unplatinierten sauerstoffbeladenen Kohle in Gegenwart von H_2 folgt es, dass diese sowohl in einer sauren wie in einer schwach alkalischen Lösung eine positive Ladung behält, welche für die O_2-Belegung charakteristisch ist. Bei Einführung von *Pt* wird die absolute Grösse dieser Ladung kleiner, wie es aus der Abnahme der Säureadsorption folgt, bleibt aber dem Zeichen nach zunächst positiv. Kohlen die etwas grössere Mengen *Pt* enthalten sind noch positiv in sauren Lösungen, nehmen aber unter dem Einflusse

[1]) Wir beschränken hier unsere Betrachtungen auf genügend verdünnte Lösungen, lassen also die Adsorptionserscheinungen, welche bei höheren Säurekonzentrationen auftreten und die von ganz anderer Natur sind, ausser Betracht (vgl. Burstein, Frumkin und Lawrowskaja, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 421. 1930).

[2]) Bruns und Frumkin, loc. cit. S. 148. Ähnliche Versuche wurden später von Bruns und Zarubina angestellt, wobei eine viel grössere Anzahl von Punkten aufgenommen wurde. Diese Versuche, deren Resultate demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, bestätigten durchaus die Angaben von Bruns und Frumkin.

von H_2 in alkalischen Lösungen eine negative Ladung an (in der zitierten Abhandlung die Kohle mit 0·032% *Pt*; es wurde in dieser Arbeit der logisch falsche Schluss gezogen, dass das Verhalten dieser Kohle auf eine Ungleichmässigkeit der Platinierung hinweist, den wir hier zurückziehen möchten). Diese Kohlen adsorbieren dementsprechend in Gegenwart von H_2 sowohl Säure aus einer sauren Lösung, wie auch Alkali aus einer alkalischen. Bei Einführung von grösseren Mengen *Pt* bekommt man schliesslich Kohlen, deren Potential in einer H_2-Atmosphäre sich so stark nach der negativen Seite verschiebt, dass die Ladung auch in einer sauren Lösung negativ wird. Diese Kohlen adsorbieren daher unabhängig vom p_H der Lösung nur Alkali; aber keine Säure (unter der Beschränkung, welche oben angeführt ist). Wenn sich hiermit das beobachtete Adsorptionsverhalten der platinierten Kohle zwanglos unter der Annahme einer graduellen Veränderung der Eigenschaften der gesamten Kohlenoberfläche bei steigendem *Pt*-Gehalte deuten lässt, so kann man aus den beschriebenen Versuchen doch keine quantitativen Schlüsse über die Verteilung von Ladungen auf der Oberfläche der schwach platinierten Kohle machen, insbesondere da wir a priori nicht behaupten können, dass die Endzustände, welche die O_2-beladene Kohlenoberfläche in einer H_2-Atmosphäre in saurer und alkalischer Lösung annimmt, identisch sind. Es wäre z. B. wohl möglich, dass eine schwach platinierte Kohle durch Wasserstoff in einer sauren Lösung stärker reduziert wird als in einer alkalischen; in diesem Falle könnte man aus dem beobachteten Verhalten dieser Kohlen keine eindeutigen Schlüsse bezüglich des Charakters des Einflusses von *Pt*-Zentren auf die Kohlenoberfläche ziehen. Um diese Frage aufzuklären, beschlossen wir daher mit verschieden stark platinierten Kohlen die Adsorption aus neutralen Salzlösungen zu untersuchen. Wir liessen uns dabei von folgenden Überlegungen leiten. Unplatinierte O_2-beladene Kohle nimmt auch in Gegenwart von H_2 aus einer neutralen Salzlösung Säure auf, wobei die Lösung alkalisch wird (positive Aufladung der Oberfläche). Da der basische Anteil dabei gar nicht aufgenommen wird, so ist die Adsorption eine rein hydrolytische; die aufgenommene Menge von Cl'-Ionen (im Falle einer *NaCl*-Lösung) ist der in der Lösung auftretenden Menge von OH'-Ionen äquivalent. Bei höheren Salzkonzentrationen muss man dabei allerdings noch mit der Adsorption des Lösungsmittels rechnen. Ausführliche Angaben über die Adsorption aus Salzlösungen verschiedener Konzentration, auch in Gegenwart von oberflächenaktiven Ionen,

werden demnächst in einer anderen Abhandlung publiziert werden. — Eine genügend stark platinierte Kohle nimmt dagegen in Wasserstoff aus einer neutralen Salzlösung nur Alkali auf, die Lösung wird sauer und die Cl'-Ionenkonzentration bleibt unverändert (negative Aufladung der Kohlenoberfläche). Durch geeignete Wahl des Pt-Gehaltes kann man eine Kohle herstellen, welche gerade in der Mitte zwischen diesen zwei Extremen liegt, welche also die neutrale Reaktion der Salzlösung unverändert lässt. Es sind nun zwei Fälle möglich. Auf der Oberfläche dieser Kohle können positive und negative Bezirke in gleicher Zahl vorhanden sein. In diesem Falle wird die Kohle Säure und Base in gleicher Menge adsorbieren; die Reaktion der Lösung wird unverändert bleiben, es wird aber eine merkliche molekulare Adsorption des Salzes auftreten. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass die gesamte Kohlenoberfläche eine praktisch gleich Null zu setzende Ladung besitzt, in diesem Falle werden überhaupt keine Adsorptionserscheinungen an der Kohlenoberfläche auftreten und die Konzentration der Lösung bleibt unverändert. Im allgemeinen kann man behaupten, dass wenn verschiedene Bezirke auf der Kohlenoberfläche eine verschiedene Ladung besitzen, im Übergangsgebiete neben der hydrolytischen Adsorption auch eine molekulare auftreten muss. Wird aber von den beiden Ionen, welche das Salz bilden stets nur das eine adsorbiert, so beweist dieses, dass die Kohlenoberfläche in allen ihren Punkten dasselbe elektrische Potential besitzt.

Wie es aus Tabelle 1 folgt, entscheidet der Versuch für die zweite Möglichkeit. Solange der Pt-Gehalt so klein ist, dass die Kohle noch Säure adsorbiert, sind die aufgenommenen Mengen von $H^{\cdot}$-Ionen und von Cl'-Ionen einander streng äquivalent; es werden also keine $Na^{\cdot}$-Ionen von der Kohle adsorbiert, die Kohlenoberfläche hat dementsprechend keine negativ geladenen Bezirke. Übersteigt der Pt-Gehalt eine gewisse Grenze, so beginnt die Kohle Alkali zu adsorbieren; gleichzeitig verschwindet aber vollkommen die Cl'-Adsorption. Die gesamte Kohlenoberfläche hat jetzt eine negative Ladung.

In diesen Versuchen wurden 1 g sauerstoffbeladener Kohle mit 10 cm^3 einer 0·01 norm. $NaCl$-Lösung während 3 Stunden unter Durchleiten von Wasserstoff geschüttelt. Es ist wohl möglich, dass der Zustand, welcher sich dabei einstellt, keinem wirklichen Gleichgewichte entspricht und dass bei längerem Schütteln das Potential sich etwas mehr nach der H_2-Seite verschieben würde, dieses ist aber für unsere Betrachtungen belanglos. Nach dem Schütteln wurde die Flüssigkeit

von der Kohle abgetrennt und die Bestimmung der Alkalinität oder Azidität durch Titration einer abgewogenen Portion, die des *Cl*-Gehaltes durch potentiometrische Titration mit 0·01 norm. $AgNO_3$ ausgeführt. Die Anfangskonzentration der *NaCl*-Lösung wurde nicht höher gewählt, um den Einfluss der Adsorption des Lösungsmittels möglichst klein zu machen.

Tabelle 1.

Prozent *Pt*	Adsorbierte Menge von *H'*-Ionen in Millimolen pro Gramm Kohle	Adsorbierte Menge von *Cl'*-Ionen in Millimolen pro Gramm Kohle
0·000	0·027	0·026
0·002	0·002	0·002
0·003	— 0·003[1])	0·000
0·005	— 0·006	0·000
0·020	— 0·008	0·000

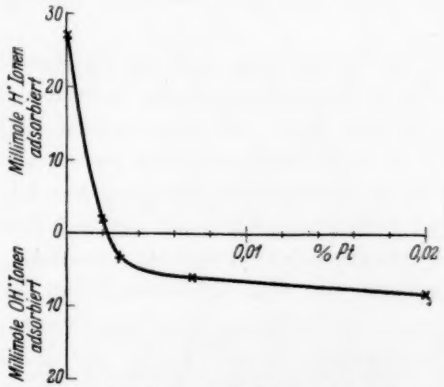


Fig. 1. Platinierte O_2-beladene Kohle in einer H_2-Atmosphäre.

Die Übergangskonzentration von *Pt* bei der das Zeichen der Ladung der Kohlenoberfläche umschlägt, liegt zwischen 0·002 und 0·003 % (vgl. Fig. 1); unter den günstigsten Voraussetzungen bezüglich der Platinverteilung (alles Platin in Form einer monomolekularen Schicht auf der Kohlenoberfläche), kann bei diesen Konzentrationen das Platin nur etwa 0·002 % der Kohlenoberfläche bedecken[2]) und trotzdem hat letztere, wie es aus den Daten der Tabelle 1 folgt, in allen Punkten

[1]) Minuszeichen bedeutet Vergrösserung der *H'*-Ionenkonzentration, d. h. Adsorption von *OH'*-Ionen. [2]) Vgl. Bruns und Frumkin, Z. physikal. Ch. **141**, 152. 1929.

dasselbe Potential. In Wirklichkeit ist der vom *Pt* bedeckte Anteil der Oberfläche wahrscheinlich noch viel kleiner, da das *Pt* in der Kohle wenigstens bei höheren Konzentrationen eine deutlich kristalline Struktur aufweist. Auf unsere Bitte wurden im röntgenographischen Laboratorium des Instituts einige Aufnahmen einer Kohle mit 1% *Pt* nach der Methode von DEBYE-SCHERRER gemacht[1]). Die Kohle wurde auf dieselbe Weise hergestellt wie die platinierte Kohle, welche bei den beschriebenen Adsorptionsversuchen zur Verwendung kam. Die Aufnahmen ergaben ein deutliches Liniendiagramm, während mit unplatinierter Kohle nur ganz diffuse Banden erhalten wurden. Zum Vergleich wurde noch ein Röntgenogramm von *Pt*-Mohr aufgenommen, welches aus einer wässerigen Lösung von H_2PtCl_6 mit Magnesium niedergeschlagen war. Sämtliche Linien auf den Diagrammen des *Pt*-Mohrs und der platinierten Kohle erwiesen sich als identisch. Leider konnten diese Versuche mit den in unserem Institut zur Verfügung stehenden Mitteln nicht auf ganz schwach platinierte Kohlen ausgedehnt werden.

Die experimentelle Tatsache, wonach die Anwesenheit von ganz kleinen *Pt*-Mengen die Eigenschaften der gesamten Kohlenoberfläche gleichmässig verändert, kann auf verschiedene Weise gedeutet werden; es ist zur Zeit wohl kaum möglich zu entscheiden, ob es sich dabei um einen elektrochemischen Vorgang handelt, oder ob dieser Vergrösserung der Wirkungssphäre der aktiven Zentren ein anderer Mechanismus zugrunde liegt. Es scheint jedenfalls, als ob man auf Grund dieser Versuche für den allgemeinen Fall einer an einem gemischten Katalysator verlaufenden Reaktion zwischen folgenden Möglichkeiten zu unterscheiden hätte. Stellen wir uns vor einen heterogenen Katalysator mit der Oberfläche S_1; die Aktivierungsenergie einer gewissen Reaktion in der Oberflächenschicht sei W_1, so dass die Geschwindigkeit durch die Grösse $S_1 e^{-\frac{W_1}{RT}}$ bestimmt werde. Wenn wir jetzt in die Oberfläche aktive Zentren einführen, welche den Anteil S_2 der Oberfläche bedecken ($S_1 \ll S_1$), und in deren Nähe die Reaktion mit der Aktivierungsenergie W_2 verläuft ($W_2 < W_1$), so sollte an Stelle der Grösse $S_1 e^{-\frac{W_1}{RT}}$, die Grösse $S_1 e^{-\frac{W_1}{RT}} + S_2 e^{-\frac{W_2}{RT}}$ treten. Aus den Resultaten unsrer Untersuchung ergibt es sich aber, dass man auch mit

[1]) Für die Ausführung dieser Aufnahmen möchten wir dem Leiter des röntgenographischen Laboratoriums, Herrn Prof. A. RABINOWITSCH, auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

einer anderen Möglichkeit zu rechnen hat, dass nämlich die Geschwindigkeitskonstante durch einen Ausdruck von der Form $S_1 e^{-\frac{W}{RT}}$ definiert sein kann, wobei W in Abhängigkeit von dem Verhältnisse $\frac{S_2}{S_1}$ zwischen den Grenzen W_1 und W_2 variiert[1]).

Die Ausdehnung der Wirkung von Platinzentren steht jedenfalls mit der Natur der Unterlage im engsten Zusammenhange, denn das Verhalten von platiniertem Silicagel ist von dem der platinierten Kohle völlig verschieden. Die Adsorptionseigenschaften der platinierten Silicageloberfläche gegenüber wässerigen Elektrolytlösungen sind näm-

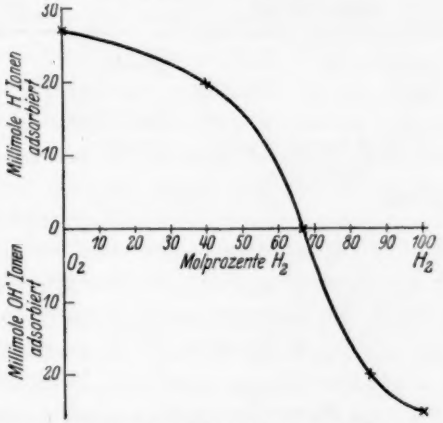


Fig. 2. Platinierte Kohle in $H_2 + O_2$-Gemischen.

lich von der Gasbeladung unabhängig, das Potential der Platinzentren wird also auf die übrige Oberfläche nicht übertragen (unveröffentlichte Versuche von M. WANJAN).

Die Einführung von wachsenden Mengen *Pt* ist nicht die einzige Methode, welche uns erlaubt einen kontinuierlichen Übergang von positiv geladener zu negativ geladener Kohle zu realisieren. Eine andere Möglichkeit ergibt sich bei der Behandlung von platinierter Kohle mit $H_2 + O_2$-Gemischen. Platinierte wasserbenetzte Kohle katalysiert die Knallgasreaktion bei Zimmertemperatur, die Abhängigkeit

[1]) In diesem Zusammenhange sei noch auf die Angaben von WARD (RIDEAL, Surface chemistry, 1930, S. 236) verwiesen, wonach die Adsorptionswärme an einer frisch hergestellten Kupferoberfläche in allen Punkten einen viel höheren Wert besitzt als die Adsorptionswärme an einer gealterten Oberfläche.

der Kinetik dieser Reaktion vom *Pt*-Gehalte der Kohle und von der Zusammensetzung der Lösung wird zur Zeit von einem von uns ausführlich untersucht, über die Resultate und die Methodik dieser Versuche soll aber in einer späteren Abhandlung berichtet werden. Hier wollen wir uns nur mit einigen Angaben über den Zustand der Oberfläche von platinierter Kohle in $H_2 + O_2$-Gemischen begnügen.

Tabelle 2.

1 g Kohle mit 0·5 % *Pt* in 10 cm³ einer 0·01 norm. *NaCl*-Lösung.

Gasatmosphäre	Adsorbierte Menge von H'-Ionen in Millimolen pro Gramm Kohle	Ladung der Kohle	Adsorbierte Menge von Cl'-Ionen in Millimolen pro Gramm Kohle
O_2	0·027	positiv	0·025
$3\,O_2 + 2\,H_2$	0·020	„	0·018
$O_2 + 2\,H_2$	0	Null [1]	— 0·002
$O_2 + 6\,H_2$	— 0·020 (Adsorption von OH'-Ionen)	negativ	— 0·003
H_2	— 0·025	„	— 0·003

Aus Tabelle 2 ist es ersichtlich, dass der Nullwert der Ladung, welcher in einer Knallgasatmosphäre beobachtet wird (vgl. Fig. 2), nicht als das Resultat der Existenz einer gleichen Zahl positiver und negativer Bezirke auf der Kohlenoberfläche gedeutet werden kann. In diesem Falle sollte nämlich im neutralen Punkte eine molekulare Adsorption des gelösten Salzes beobachtet werden, deren Grösse etwa der Hälfte der Adsorption von Säure und Base durch die O_2-, bzw. H_2-beladene Kohle gleich sein müsste. Die Cl'-Ionenkonzentration sollte also um etwa 12 % abnehmen, in Wirklichkeit wird aber sogar eine ganz kleine Vergrösserung wahrgenommen, welche von der Adsorption des Lösungsmittels abhängt [2]).

Wir sind also zu der Annahme gezwungen, dass in einer Knallgasatmosphäre keine differenzierten positiven und negativen Oberflächen-

[1]) Mit anderen Kohlen und bei anderen *Pt*-Gehalten wird der Nullpunkt der Ladung nicht immer bei der stoichiometrischen Zusammensetzung des Gasgemisches beobachtet, was aber für die nachfolgenden Betrachtungen belanglos ist. Bei der Berechnung der in Knallgas adsorbierten Menge musste eine kleine Korrektur wegen der Verdünnung der Lösung durch das Wasser, welches sich bei der Reaktion bildet, angebracht werden. [2]) Dieser Effekt kommt in der Tabelle 1 nicht zum Vorschein. Die Versuche der Tabelle 2 sind mit einer etwas grösseren Genauigkeit ausgeführt; es ist auch möglich, dass im letzteren Falle die Kohle etwas schärfer getrocknet wurde, so dass die Adsorption des Lösungsmittels mehr hervortrat.

bezirke auftreten, sondern dass die Oberflächenschicht in allen ihren Punkten eine wenigstens angenähert identische intermediäre Zusammensetzung und ein identisches Potential besitzt. In diesem Sinne liegen die Verhältnisse im Falle der Knallgaskatalyse ganz ähnlich, wie im Falle der quasistationären Zustände, welche sich bei der Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und adsorbiertem Sauerstoff an der Kohlenoberfläche einstellen. Wenn wir also von „Lokalelementen" auf der Kohlenoberfläche sprechen wollen, so müssen wir uns diese als vollkommen kurzgeschlossen betrachten. Die katalysierende Kohlenoberfläche befindet sich jedenfalls in einem Zustande einer viel grösseren Homogenität, als man es nach den laufenden Vorstellungen über den Mechanismus der heterogenen Katalyse erwarten könnte.

Es sei hier noch schliesslich darauf hingewiesen, dass eine dritte Möglichkeit eines Überganges von positiver zur negativen Kohle existiert. Erhitzt man nämlich positive Kohle im Sauerstroffstrome auf 400°, so bilden sich auf der Kohlenoberfläche saure Gruppen, wie es zuerst von KRUYT und DE KADT festgestellt wurde[1]). Durch Veränderung der Erhitzungsdauer kann man auf diese Weise alle intermediären Zustände zwischen einer positiven Kohle, welche nur Säuren, und einer negativen Kohle, welche nur Basen adsorbiert, herstellen. In diesem Falle, im Gegensatze zu den hier beschriebenen Fällen, kann man aber leicht nachweisen, dass in den intermediären Zuständen auf der Kohlenoberfläche positive und negative Gruppen gleichzeitig auftreten; in neutralen Salzlösungen zeigen diese Kohle nämlich eine starke molekulare Adsorption (unveröffentlichte Versuche von BRUNS und Fräulein E. POS), welche die Inhomogenität der Oberfläche zum Vorschein bringt.

Zusammenfassung.

Sauerstoffbeladene unplatinierte Kohle behält ihre positive Ladung in einer H_2-Atmosphäre, während platinierte Kohle unter diesen Umständen das Wasserstoffpotential annimmt, sich also negativ auflädet. Durch Einführung von ganz kleinen Mengen *Pt* in die Kohle, kann ein kontinuierlicher Übergang zwischen diesen extremen Fällen realisiert werden. Die Beobachtung des Adsorptionsverhaltens dieser Kohlen in wässerigen Lösungen von Neutralsalzen zeigt, dass der Übergang von positiver zur negativen Kohle nicht etwa so erfolgt, dass auf der Kohlenoberfläche gleichzeitig positive und negative Be-

[1]) Koll. Z. **47**, 44. 1929.

zirke auftreten, sondern die Ladung der gesamten Oberfläche geht von positiven zu negativen Werten über, bleibt aber dabei in allen Punkten der Oberfläche dieselbe. Die *Pt*-Konzentration, welche dem Nullwerte der Ladung entspricht, lag in einer Versuchsserie zwischen 0·002 und 0·003 % *Pt*; diese Menge *Pt* bedeckt sicherlich weniger als 0·002 % der Kohlenoberfläche. Ähnliche Übergangszustände können beobachtet werden, wenn man das Adsorptionsverhalten von platinierter Kohle in $H_2 + O_2$-Gemischen untersucht. Im Falle einer Kohle, welche 0·5 % *Pt* enthielt, wurde der Nullwert der Ladung in einer 0·01 norm. *NaCl*-Lösung gerade bei der stöchiometrischen Konzentration des Knallgasgemisches beobachtet. Auch in diesem Falle zeigen die Adsorptionseigenschaften der Kohle, dass der Nullwert der Ladung nicht etwa durch ein gleichzeitiges Auftreten von positiven und negativen Bezirken bedingt ist, sondern, dass die Kohlenoberfläche, welche in diesem Falle als Katalysator der Reaktion zwischen H_2 und O_2 funktioniert, in allen ihren Punkten dasselbe Potential besitzt. Diese Versuche sollten nach unserer Meinung für die Theorie der heterogenen Katalyse von Bedeutung sein.

Herrn Dr. Bruns möchten wir für wertvolle Hilfe bei der Ausführung der hier beschriebenen Versuche unseren besten Dank aussprechen.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie; Laboratorium für physikal. Chemie.
März 1931.

Viscositätsisothermen und differentiale Verdünnungswärmen von wässerigen Lösungen.

Von

Z. W. Wolkowa und W. S. Titow.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 3. 31.)

Es wurden die Koeffizienten der inneren Reibung für einige wässerige Lösungen gemessen und mit den differentialen Verdünnungswärmen dieser Lösungen in Zusammenhang gebracht.

Schon früher[1]) haben wir beobachtet, dass die von R. FRICKE[2]) berechneten Werte der Verdünnungswärmen U_{0-15} der Glycerin-Wassergemische von hohen Zähigkeiten der Isotherme $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$[3]) folgen, so dass das Verhältnis $\frac{U_{0-15}}{\eta}$ beinahe konstant ist.

Diese Beobachtung veranlasste uns die Viscosität und die Verdünnungswärmen von wässerigen Lösungen gegenüberzustellen und zu untersuchen, welch ein Unterschied zwischen den Isothermen $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$ für wässerige Lösungen mit positivem und negativem U_{0-15} besteht. Zu diesem Zwecke haben wir nach den üblichen Methoden und bei gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln die Reibungskoeffizienten η für verschiedene Konzentrationen wässeriger Salzlösungen gemessen und diesbezügliche Messungen von anderen Verfassern, besonders von A. I. RABINOWITSCH[4]), in Betracht gezogen. Wir bedienten uns der Verdünnungswärmen, die von R. FRICKE[5]) und E. LANGE[6]) gemessen sind.

[1]) Z. W. WOLKOWA, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 206. 1930. [2]) R. FRICKE, Z. Elektrochem. **38**, 441. 1927. [3]) Hier bedeuten η die Reibungskoeffizienten und V die spezifischen Volumina von Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen. [4]) A. J. RABINOWITSCH, Z. physikal. Ch. **99**, 388, 417. 1921. [5]) R. FRICKE, loc. cit. [6]) E. LANGE, Z. physikal. Ch. **116**, 161. 1925; **121**, 361. 1926; **129**, 285. 1927.

I. Unsere Messungsergebnisse.

Tabelle 1.

Gelöste Substanz	Nr.	V cm³/g	$\frac{1}{\eta}$ cm · sec/g	Gelöste Substanz	Nr.	V cm³/g	$\frac{1}{\eta}$ cm · sec/g
$ZnCl_2$	1	0·5248	2·6511	Harnstoff	1	0·8982	50·79
$U>0$	2	0·5390	3·9601	$U<0$	2	0·9132	56·466
$\Theta=15°$	3	0·5512	5·336	$\Theta=10°$	3	0·9394	64·655
	4	0·5793	9·037		4	0·9644	70·916
	5	0·5952	11·500	NaJ	1	0·5269	31·70
	6	0·6032	13·073	$\Phi_c>0$	2	0·5543	41·39
	7	0·6172	15·805	$\Theta=25°$	3	0·5837	51·295
	8	0·6472	20·868		4	0·5938	54·610
	9	0·6870	28·280	$\Phi_c<0$ [1]	5	0·6079	59·048
	10	0·7013	30·860		6	0·6250	64·895
$MgCl_2$	1	0·7616	8·095	NaJ	1	0·5234	23·835
$U>0$	2	0·7701	9·607	$\Theta=15°$	2	0·5357	27·520
$\Theta=15°$	3	0·7742	10·661		3	0·57597	39·175
	4	0·7871	13·164		4	0·6011	46·363
	5	0·8182	21·862				
	6	0·8296	25·571	$AgNO_3$	1	0·4878	36·311
	7	0·8554	33·396	$U<0$	2	0·5497	46·926
				$\Theta=15°$	3	0·6150	57·175
$AlCl_3$	1	0·7916	7·153		4	0·6965	67·613
$U>0$	2	0·7993	8·371		5	0·7415	72·833
$\Theta=15°$	3	0·80997	10·334		6	0·8157	78·617
	4	0·8166	11·745		7	0·8556	80·972
	5	0·8283	14·715				
	6	0·8503	21·532	NH_4NO_3	1	0·7800	56·255
	7	0·8608	24·408	$U<0$	2	0·8038	67·293
				$\Theta=15°$	3	0·8184	73·213
norm. $KJHgJ_2$	1	0·3327	11·910		4	0·8432	81·296
$U<0$	2	0·4621	50·713		5	0·8744	89·254
$\Theta=15°$	3	0·5421	64·401		6	0·8966	92·438
	4	0·6185	73·475		7	0·9174	94·208
	5	0·8337	83·522		8	0·9368	94·303
	6	0·9162	85·810		9	0·9497	94·172
	7	0·9535	86·486		10	0·9717	91·979

II. Isothermen $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$ bei $U<0$.

In Fig. 1 sind vier Isothermen für Lösungen von nKJ, HgJ_2 bei 15° (I), $AgNO_3$ bei 15° C (II), NH_4NO_3 bei 15° (III) und von Harnstoff bei 10° (IV) dargestellt. Jede dieser Kurven umfasst beinahe den ganzen Konzentrationsintervall, der bei entsprechender Temperatur zugänglich ist. Wir sehen, dass alle diese Isothermen konvex zu der $\frac{1}{\eta}$-Achse verlaufen, und dass ein geradliniger Teil, den A. I. Bat-

[1]) E. Lange bezeichnet durch Φ_c die differentialen Verdünnungswärmen.

SCHINSKI[1]) für $V = f\left(\frac{1}{\eta}\right)$ in grosser Anzahl von Flüssigkeiten beobachtet hat, überhaupt nicht existiert. Diese Besonderheiten — die Konvexität zu $\frac{1}{\eta}$-Achse und das Fehlen eines geradlinigen Teiles — stellen ein charakteristisches Merkmal für Isothermen $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$ von Wasserlösungen mit negativem U-Werte dar.

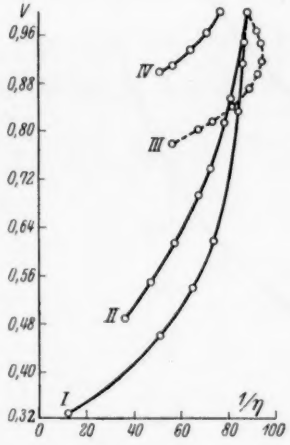


Fig. 1.

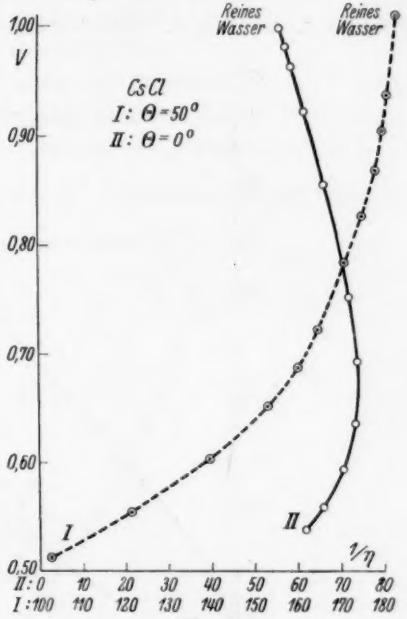


Fig. 2.

Wir können also vermuten, dass eine Wasserlösung nur dann eine grössere Fluidität als das Wasser selbst haben kann, wenn $U < 0$ ist.

K. DENNHARDT[2]) führt sieben solche Lösungen: NH_4NO_3, KNO_3, NH_4Cl, NH_4Br, KCl, KBr und KJ, an. Für die drei letzten Lösungen haben J. WÜST und E. LANGE[3]) gezeigt, dass die Φ_e-Werte im ganzen Konzentrationsintervall bei $\Theta = 25°$ C negativ bleiben. Fig. 2 zeigt die nach den Ergebnissen von A. J. RABINOWITSCH konstruierte Isotherme

[1]) A. J. BATSCHINSKI, Physikal. Z. **13**, 1157. 1912; Z. physikal. Ch. **84**, 643. 1913.
[2]) K. DENNHARDT, Wied. Ann. **67**, 325. 1899. [3]) J. WÜST und E. LANGE, Z. physikal. Ch. **116**, 161. 1925.

$\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$ für *CsCl*-Lösungen. Nach der Konvexität dieser Isothermen können wir annehmen, dass die *CsCl*-Lösungen nicht nur bei kleinen Konzentrationen[1]), sondern in dem ganzen Konzentrationsintervall von 0° bis 50° C negative Φ_c-Werte haben.

Fig. 3 stellt die $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$-Isotherme für *NaJ*-Lösungen bei 25° dar. Diese Isotherme ist teils nach unseren Messungen und teils nach den Messungen von A. J. Rabinowitsch konstruiert. Die Punkte nach

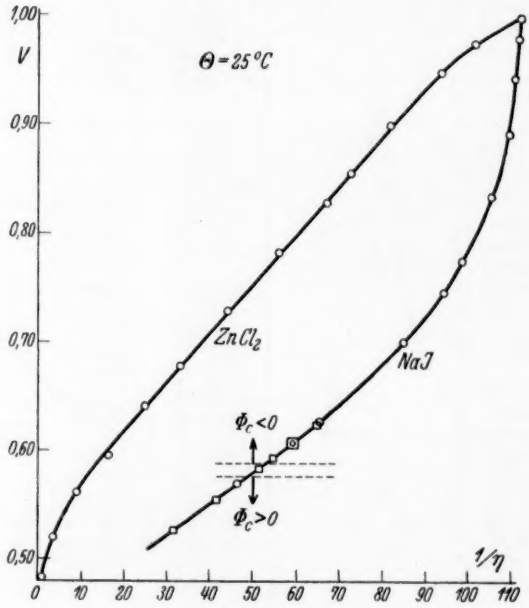


Fig. 3.

A. J. Rabinowitsch sind mit Kreischen und unsere mit Vierecken bezeichnet. Wie man sieht, folgen alle Punkte ein und derselben Kurve. Auf den ersten Blick scheint es, dass wir eine Isotherme mit einem negativen *U*-Wert haben; aber die vier ersten Punkte liegen auf einer Gerade

$$V = 0{\cdot}4339 + 0{\cdot}00293\,\frac{1}{\eta}\,. \qquad (1)$$

Wie es aus Tabelle 2 folgt, weichen die beobachteten Punkte von der Geraden (1) weniger als 0·1 % ab.

[1]) Th. W. Richards und A. W. Rowe, J. Am. chem. Soc. **43**, 770. 1921.

Tabelle 2.

Nr.	V		ΔV
	gem.	ber.	
1	0·52695	0·52662	+ 0·00033
2	0·55435	0·55494	− 0·00059
3	0·56996	0·56952	+ 0·00044
4	0·58370	0 58390	− 0·00020

Wie aus den Messungen von J. WÜST und E. LANGE hervorgeht, geht der Φ_c-Wert im Konzentrationsbereich $55{\cdot}52\,\% < C < 57{\cdot}11\,\%$ gerade durch 0. Das spezifische Volumen der *NaJ*-Lösungen ist dabei in den Grenzen $0{\cdot}5876 < V < 0{\cdot}5762$ eingeschlossen. Dieses Konzentrationsbereich ist in Fig. 3 mit zwei punktierten Strichen bezeichnet. Also liegen die vier ersten Punkte der $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$-Isotherme für *NaJ* in einem Gebiet, in dem die Verdünnungswärme $\Phi_c > 0$ ist.

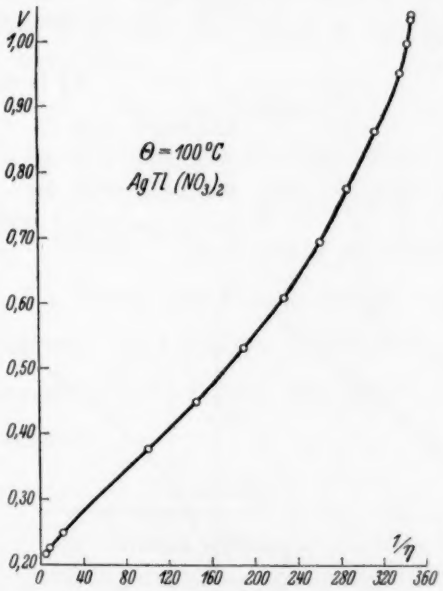


Fig. 4.

In Fig. 4 ist die Isotherme für $AgTl(NO_3)_2$-Lösungen bei $\Theta = 100°$ nach A. J. RABINOWITSCH konstruiert. Wie man sieht ist die Kurve im Anfang nicht zu der $\frac{1}{\eta}$-Achse, sondern zu der V-Achse konvex.

Daher können wir vermuten, dass der Φ_c-Wert in der Nähe der Konzentration 100% positiv ist, schnell durch 0 geht und dann bis $c=0$ negativ bleibt.

III. Isothermen $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$ bei $U>0$.

Aus genannten Ausführungen folgt, dass die $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$-Isothermen bei $U>0$ geradlinig sein oder konvex zu der V-Achse verlaufen müssen. Das es sich in der Tat so verhält, zeigen die Fig. 3, 5, 6 und 7.

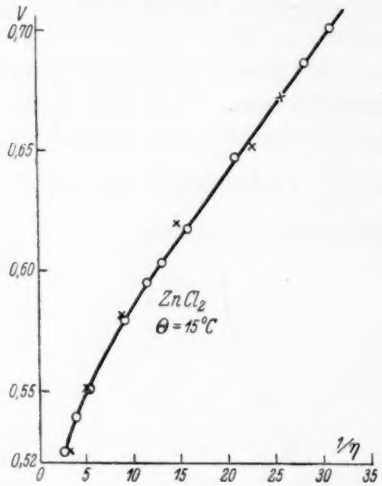


Fig. 5.

In Fig. 5 ist nach unseren Messungen die Isotherme für $ZnCl_2$ bei 15° C im Konzentrationsintervall, in dem R. Fricke die U-Werte berechnet hat, dargestellt. Diese Isotherme enthält einen geradlinigen Teil

$$V=0{\cdot}5338+0{\cdot}00539\,\frac{1}{\eta}\cdot \qquad (2)$$

Die $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$-Isotherme für $ZnCl_2$-Lösungen bei 25° C, die nach Ergebnissen von A. J. Rabinowitsch konstruiert ist, ist in Fig. 3 gegeben. Ihr geradliniger Teil

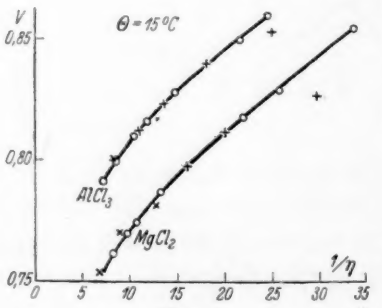


Fig. 6.

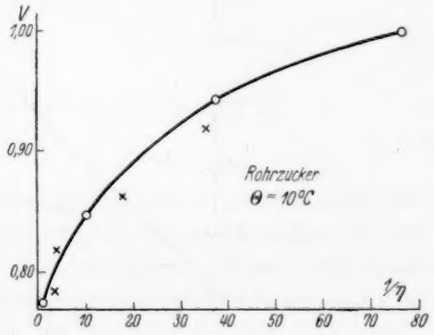


Fig. 7.

$$V=0{\cdot}5269+0{\cdot}00453\,\frac{1}{\eta} \qquad (2')$$

geht bis $V=0{\cdot}9500$. Die beobachteten Punkte $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$ weichen von

der Gleichung (2′) weniger als $^1/_3$% ab, und diese Abweichungen sind zufällig, wie das aus folgender Tabelle 3 ersichtlich ist.

Tabelle 3.

Nr.	V		ΔV
	beob.	ber.	
1	0·6779	0·6761	+ 0·0018
2	0·7288	0·7304	− 0·0016
3	0·7823	0·7813	+ 0·0010
4	0·8287	0·8316	− 0·0029
5	0·8557	0·8560	− 0·0003
6	0·9007	0·8977	+ 0·0030
7	0·9493	0·9502	− 0·0009

Die Isothermen für $AlCl_3$ und $MgCl_2$-Lösungen (Fig. 6) bei 15° zeigen in dem von uns untersuchten Konzentrationsintervall keinen geradlinigen Teil und verlaufen konvex zu der V-Achse.

Dasselbe können wir auch für die Isotherme von Rohrzucker bei 10°, die nach den Messungen von BINGHAM und JACKSON[1]) (Fig. 7) aufgetragen ist, beobachten.

In Fig. 5, 6 und 7 sind die Punkte $\left(\frac{K}{U}, V\right)$ mit Kreuzchen bezeichnet, wobei die U-Werte der R. FRICKEschen Abhandlung entnommen sind. Die K-Konstanten sind für verschiedene Stoffe in Tabelle 4 gegeben.

Wie die Fig. 5, 6 und 7 zeigen, folgen die Kreuzchen annähernd den Kurven $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$. Wenn wir berücksichtigen, dass die U-Werte nach dem Dampfdruck der Lösungen berechnet sind, so können wir die Abweichungen der $\left(\frac{K}{U}, V\right)$-Punkte von den Kurven $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$ durch Versuchsfehler erklären.

Tabelle 4.

Nr.	Gelöste Substanz	$K = \frac{U}{\eta}$
1	$ZnCl_2$	4620
2	$AlCl_3$	3730
3	$MgCl_2$	2700
4	Rohrzucker	70
5	Glycerin	1·7

[1]) BINGHAM und JACKSON, Sci. Pap. Bur. Stand. Nr. 295.

IV. Zusammenfassung.

Als Resultate unserer Erörterungen können wir folgendes feststellen:

1. Bei $U>0$ verlaufen die Viscositätsisothermen von wässerigen Lösungen konvex zu der V-Achse oder geradlinig. Wir können also von den Isothermen $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$ auf die U-Werte schliessen, ob die letzteren negativ oder positiv sind.

2. Bei $U>0$ haben wir auf den $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$-Isothermen solche Teile, bei denen zwischen den U- und η-Werten ein konstantes Verhältnis besteht.

Moskau-Leningrad.
Februar 1931.

Über die Leitfähigkeit von reinen Flüssigkeiten.

Von

Alexander Nikuradse.

(Aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 4. 31.)

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, die Reinigung des Versuchsmediums bis zum äussersten zu treiben. Dadurch ergibt sich eine auch physikalisch eindeutig definierte Flüssigkeit. Es sei ganz kurz die Methode beschrieben, nach der die Flüssigkeitsprobe für die späteren Versuche behandelt wurde. Hexanproben, die für die Untersuchungen des Stromleitungsphänomens in dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen Feldstärken[1]) und für das Studium der Vorgänge in der Grenzschicht zwischen Metall und reiner dielektrischer Flüssigkeit [Kontaktspannung[2])] verwendet wurden, sind nach den Methoden behandelt, die unten beschrieben werden.

Das im Handel erhältliche reine Hexan zeigt eine ziemlich grosse spezifische Leitfähigkeit: 10^{-12} bis 10^{-13} $\frac{\text{Amp.}}{\text{Volt}}\frac{\text{cm}}{\text{cm}^2}$. Diese Leitfähigkeit wird hauptsächlich durch Feuchtigkeit, Suspensionen und elektrolytische Beimengungen verursacht, die teils in der Flüssigkeit, teils an den Gefässwänden und an den Elektroden ihren Sitz haben. Um die Flüssigkeit von Feuchtigkeitsspuren zu befreien, wird sie in einer Flasche F (siehe Fig. 1), in der reichliche Mengen von Phosphorpentoxyd vorhanden sind, mit Hilfe einer Schüttelmaschine oder dergleichen einige Tage geschüttelt. Die Experimente haben gezeigt, dass, je länger die Trocknung auf diese Weise vorgenommen wird, die Leitfähigkeit abnimmt und sich dann einem Endwert nähert. Dabei hängt die Trocknungszeit von dem Feuchtigkeitsgehalt der Flüssigkeit ab. Das Schütteln ist notwendig, damit das Trocknungsmittel (Phosphorpentoxyd) während der Trocknungsperiode möglichst gleichmässig verteilt wird. Ist die Trocknung vollendet, so wird die Flasche F (siehe Fig. 1) unter das Filterrohr F-R (das an das erste Gefäss G_1 angeschmolzen ist), so passend untergestellt, dass der Stöpsel S die Flasche gut schliesst, während das Rohr mit dem Filterrohr (F-R) bis zum Boden der Flasche hineinragt. Wird jetzt im ersten Gefäss G_1 ein Unterdruck erzeugt, so steigt die Flüssigkeit in das Filterrohr F-R.

[1]) A. Nikuradse, Naturw. **19**, 233. 1931. [2]) Noch zu veröffentlichende Arbeit.

Das Gefäss G_1 wird mit Hilfe einer Pumpe evakuiert, die über einer Auffangflasche mit Rohransatz mit dem Hahn H_3 angeschlossen ist. Da das Filterrohr F-R zum Boden der Flasche reicht, muss die Flüssigkeit eine ziemlich dicke Schicht von Phosphorpentoxyd (das auf dem Boden der Flasche liegt und in der das Ende des Filterrohres steckt) passieren, bevor sie in das Rohr hineingelangt. Bei dieser Gelegenheit wird die Flüssigkeit nochmals sorgfältig getrocknet. Die auf diese Weise getrocknete Flüssigkeit wird später filtriert, wenn sie auf ihrem Wege von F zu G_1 das Filter Fl durchströmt. Die Experimente haben ergeben, dass durch Filtration die Leitfähigkeit der Flüssigkeit herab-

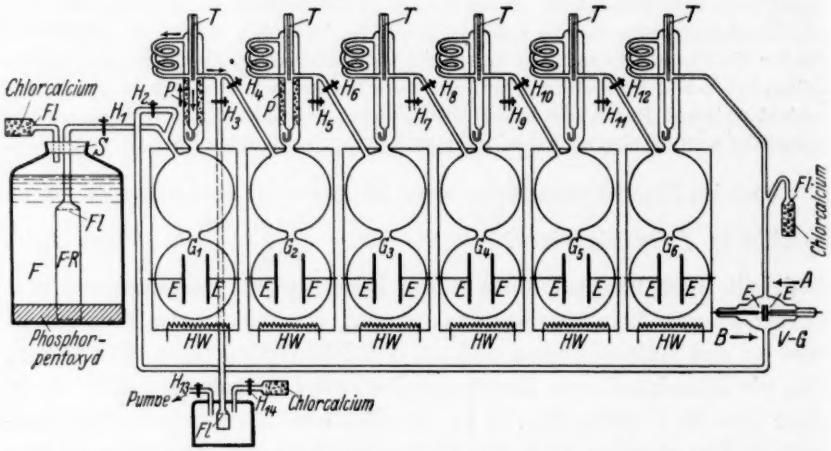


Fig. 1. Reinigungsanlage: F = Flasche, F-R = Filtrierrohr, S = Stöpsel, G_1-G_6 = Destillationsgefäss (elektrische Behandlung), Fl = Filter, V-G = Versuchsgefäss, H-W = Heizwiderstand, H_1-H_{14} Hähne, T = Thermometer, P = Glasperlen.

gesetzt wird. Durch die Filtration werden suspendierte Teilchen aus der Flüssigkeit ausgeschieden. Es ist einleuchtend, dass die Porenweite des Filters dabei eine Rolle spielen muss. Deshalb wurde das feinste Glasfilter von Schott u. Gen., Jena, verwendet.

Die filtrierte und trockene Flüssigkeit befindet sich jetzt im ersten Gefäss G_1. Durch die oben beschriebenen Behandlungsmethoden (Trocknung und Filtration) ist die Flüssigkeit von Feuchtigkeit und Suspensionen befreit, die grösser als die Porenweite sind. Noch kleinere Suspensionen und elektrolytische fremde Beimengungen sind aber noch immer in der Flüssigkeit vorhanden. Legt man an die Elektroden E-E eine elektrische Spannung und lässt sie längere Zeit ein-

wirken, so werden die Suspensionen an die Elektroden hingeführt. Auch die elektrolytischen Beimengungen werden aufgezehrt. Während der Destillation wird die Spannung von den Elektroden E-E nicht abgeschaltet, um die an den Elektroden haftenden Suspensionen besser zurückzuhalten. Durch die Destillation der Flüssigkeit aus dem ersten Gefäss G_1 in das zweite G_2 wird die Flüssigkeit einheitlicher und reiner. Bei jeder Destillation gelangt Vor- und Nachdestillat nicht in das nächste Gefäss. Dadurch erhält man eine streng definierte Flüssigkeit. Jedes Gefäss G_1, G_2, G_3, G_4, G_5, G_6 ist in einem Ofen mit sehr gut Wärme isolierenden Wänden untergebracht. Die Öfen werden elektrisch geheizt. Da der Strom in dem Heizwiderstand HW fein regulierbar ist, kann jede gewünschte konstante Temperatur von Zimmertemperatur bis 120° C mit einer Genauigkeit von 0·25° C eingestellt werden. Um das Vordestillat fortzuführen, destilliert man die Flüssigkeit bei etwas niedrigeren Temperaturen (z. B. bei Hexan 66° C), als der Siedepunkt der Flüssigkeit (Hexan 68° C) angibt. Sind die Hähne H_1, H_2, H_4 geschlossen und H_3 offen, so gelangt das Vordestillat in das Seitengefäss (Auffanggefäss). Diese Temperatur wird solange konstant gehalten, bis das Vordestillat aufhört. Dann erhöht man die Temperatur auf t ($t=68°$ für Hexan) und lässt die Dämpfe noch einige Zeit in das Seitengefäss einströmen; erst später wird die Verbindung mit dem Gefäss G_2 (Hahn H_4) hergestellt und der Hahn H_3 abgesperrt. Wir wollen den Gang verfolgen, den der Dampf auf dem Wege G_1 zu G_2 macht. Die Pfeile zeigen ihn an. Die Dämpfe durchspülen zuerst die Glasperlen, deren Bestimmung es ist, die schwerer siedenden Dämpfe zu kondensieren. Die Dämpfe, die durch die Glasperlen hindurchkommen, strömen durch die Schlange, in der die Kondensation von einem Teil des Dampfes stattfindet. Die kondensierte Flüssigkeit fliesst zurück in das Gefäss G_1. Die Dämpfe umspülen das Ende des Thermometers T und strömen durch das Kühlrohr in das Gefäss G_2. Gemessen und konstant gehalten wird also die Temperatur des Dampfes. Da es sehr darauf ankommt, die Temperatur genau zu messen, wurden die Thermometer genau geeicht. Die Destillation wurde unterbrochen, wenn eine bestimmte Menge der Flüssigkeit noch im Gefäss G_1 vorhanden war. Damit wurde auch das Nachdestillat zurückbehalten. Setzen wir die Destillation unter genau denselben Bedingungen fort und wenden in jedem Gefäss (G_1, G_2, G_3, G_4, G_5, G_6) die elektrische Behandlung an, so stellen wir fest, dass die Leitfähigkeit der Flüssigkeit geringer wird.

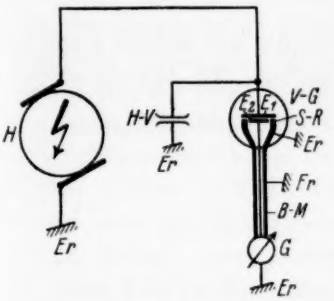
Bevor die Apparatur zusammengesetzt wurde, sind alle Bestandteile der Apparatur mit Schwefelsäure-Bichromat (ausser den Elektroden) gereinigt und danach ausgekocht bzw. ausgedampft und im elektrischen Ofen getrocknet worden. Die Elektroden wurden auf Hochglanz poliert, mit Alkohol abgewaschen, um Fette und dergleichen zu entfernen, und dann mit Alkohol und Äther abgespült und im Trockenofen getrocknet. Beim Zusammensetzen und Zusammenblasen der Apparatur wurde darauf geachtet, dass stets getrocknete und filtrierte Luft eingeleitet wurde. Trotzdem muss man annehmen, dass die Gefässwände noch Feuchtigkeit aufweisen. Es ist nicht zu vermeiden, dass beim Zusammensetzen der Apparatur einige Bestandteile mit feuchter Luft in Berührung kommen und Feuchtigkeit aufnehmen. Um diese Feuchtigkeitsspuren zu entfernen, wurde die fertiggestellte Apparatur auf 120° C erwärmt und einige Stunden auf 5 mm evakuiert. Die danach in die Apparatur eingelassene Luft war getrocknet und filtriert (Seitengefäss).

Das erste Destillationsprodukt wurde nicht zu Messungen verwendet, sondern es wurde damit die ganze Apparatur durchspült. Ist die Flüssigkeit in dem Versuchsgefäss VG, so kann sie von dort aus in das erste Gefäss G_1 befördert werden. Dazu ist es notwendig, das Gefäss G_1 zu evakuieren und dann den Hahn H_2 aufzumachen; die Flüssigkeit strömt dann in das erste Gefäss G_1 hinein. Selbstverständlich muss das Gefäss G_1 vollständig leer und trocken sein, bevor die Flüssigkeit aus dem Versuchsgefäss VG hineingelassen wird. Das ist aber nicht schwer zu erreichen. Man destilliert die ganze Flüssigkeit durch den Hahn H_3. Dann bringt man den Ofen auf 120° C und evakuiert das Gefäss G_1. Damit ist G_1 trocken und leer für die kommende Flüssigkeitsprobe. Dasselbe kann man mit allen anderen Destillationsgefässen wiederholen. Jetzt wird die Stelle B abgeschmolzen. Danach wird die Flüssigkeit zum zweitenmal in das Versuchsgefäss VG hineindestilliert und dann die Stelle A abgeschmolzen. Erst jetzt können die eigentlichen Messungen ausgeführt werden.

Es ist nicht nötig, die Resultate hier zu bringen, die zeigen, dass die Leitfähigkeit von den fortschreitenden Stufen der Behandlungsmethoden (Trocknung, Filtration, Destillation, elektrische Behandlung) nach und nach kleiner wird und sich allmählich einem Grenzwert nähert. Es sei hier nur erwähnt, dass eine Wirkung der Destillation und elektrischen Behandlung auf die Leitfähigkeit in dem letzten Gefäss nicht mehr vorhanden war. Es ist wichtig, dass die elektrische

Behandlung in den Gefässen G_1, G_2, G_3, G_4, G_5, G_6 vorgenommen wird und nicht im Versuchsgefäss selbst; denn die elektrische Reinigung ist unter anderem als Aufzehrung der elektrolytischen Beimengungen zu deuten. Es ist empfehlenswert, diese Beimengungen nicht an den Elektroden abzuscheiden, mit denen man die Hauptversuche durchzuführen wünscht. Uns interessieren hier die Ausgangs- und Endleitfähigkeiten. Die käufliche reine Hexanprobe zeigte eine spezifische Leitfähigkeit von der Grössenordnung $\lambda_{spez} = 10^{-12}$ bis 10^{-13} $\frac{\text{Amp.}}{\text{Volt}}\frac{\text{cm}}{\text{cm}^2}$, die auf obige Weise gereinigte Hexanprobe $\lambda_{spez} = 10^{-19}$ $\frac{\text{Amp.}}{\text{Volt}}\frac{\text{cm}}{\text{cm}^2}$.

Die Messungen der Ströme geschahen mit einem Galvanometer mit der Empfindlichkeit 10^{-10} Amp. Noch kleinere Ströme bis



H = Hohspannungsmaschine.
H-V = Hochspannungsvoltmeter.
V-G = Versuchsgefäss.
E = Elektrode.
S-R = Schutzring (Erdring).
B-M = Bleimantel.
G = Galvanometer bzw. Stromverstärkerapparat, bzw. Elektrometer.
Er = Erde.

Fig. 2. Versuchsanordnung für die Messung der Leitfähigkeit.

10^{-12} Amp. wurden mit einer Verstärkerapparatur nach der Schaltung von R. Jäger und A. Kussmann[1]), die von Herrn K. Christ aufgestellt wurde, gemessen. Ströme bis 10^{-14} Amp. wurden mit Hilfe eines Elektrometers gemessen. Die Elektrodenanordnung in dem Versuchsgefäss war Platte gegen Platte mit geerdetem Schutzring. Damit ist das vom Messstrom durchströmte Volumen eindeutig gegeben. Alle möglichen Gleitströme, die zwischen den Durchführungsstellen des Elektrodenstiels über die Gefässwände fliessen können, wurden durch geeignete Erdringe abgefangen. Ausserdem war die Leitung von den Elektroden bis zum Galvanometer (bzw. Elektrometer) isoliert in einem geerdeten Bleimantel geführt, um sie vor äusseren Einflüssen zu schützen. Schematische Darstellung der Messanordnung ist durch die Fig. 2 gegeben.

[1]) R. Jäger und A. Kussmann, Physikal. Z. 28, 645. 1927.

Zusammenfassung.

Es wurden Reinigungsmethoden der dielektrischen Flüssigkeiten ausgearbeitet, mit deren Hilfe der untere Grenzwert der spezifischen Leitfähigkeit des Hexans zu 10^{-19} $\frac{\text{Amp.}}{\text{Volt}} \frac{\text{cm}}{\text{cm}^2}$ bestimmt wurde.

Die Arbeit wurde im Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München durchgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. W. O. Schumann, möchte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank für das Interesse und die Unterstützung dieser Arbeit zum Ausdruck bringen.

Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für ihre Unterstützung mit Geldmitteln und Apparaten zu grossem Dank verpflichtet.

Herrn Oberwerkführer H. Kichler möchte ich meinen Dank für sein bereitwilliges Mitwirken bei dem Aufbau der Apparatur aussprechen.

Das partielle molare Volumen von gelösten Elektrolyten. I.

Von

Otto Redlich und Peter Rosenfeld.

(Eingegangen am 21. 4. 31.)

Für das partielle molare Volumen und das scheinbare Molvolumen von gelösten Elektrolyten wird aus der DEBYE-HÜCKELschen Theorie mit Hilfe einer thermodynamischen Beziehung ein Quadratwurzelgesetz als Grenzgesetz für hohe Verdünnungen abgeleitet.

Die DEBYE-HÜCKELsche Theorie der Elektrolyte ist entsprechend der grossen Bedeutung, die ihr — wie allerorten bald erkannt wurde — zukommt, nach vielen Richtungen hin eingehend untersucht worden. Merkwürdigerweise ist dabei eine ebenso grundlegende wie einfache Folgerung bisher ganz übersehen worden: dass sich nämlich aus dem Ansatz für die freie Energie ohne weiteres eine Beziehung für die Konzentrationsabhängigkeit des partiellen molaren Volumens ableiten lässt. Diese Beziehung ist um so richtiger, als sich noch in den letzten Jahren mehrere Untersuchungen teils mit Messungen der Dichte von Elektrolytlösungen, teils mit der zugehörigen Theorie befasst haben; diese Untersuchungen hätten aus der Beziehung, die aus dem DEBYE-HÜCKELschen Ansatz abzuleiten ist, einen erheblichen Vorteil gewinnen können. Hätte übrigens KOHLRAUSCH nicht nur sein berühmtes Quadratwurzelgesetz für die Leitfähigkeit, sondern auch — was an und für sich ganz gut möglich gewesen wäre — aus seinen Dichtemessungen das ganz analoge Gesetz für das sogenannte scheinbare Molvolumen abgeleitet, so hätte sich die Entwicklung der Elektrolyttheorie vielleicht in viel rascherem Tempo vollziehen können.

Für die folgende Ableitung sind die thermodynamischen Bezeichnungen grossenteils der „Thermodynamik" von LEWIS und RANDALL[1]), die auf die DEBYE-HÜCKELschen Theorie bezüglichen Bezeichnungen und Zahlenwerte dem Zusatzkapitel XXVIIIa des deutschen Übersetzers der „Thermodynamik", die übrigen Zahlenwerte den LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEELschen Tabellen ent-

[1]) G. N. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen. New York 1923. Deutsche Übersetzung von O. REDLICH. Wien 1927.

nommen worden; Index 1 bezieht sich auf das Lösungsmittel, Index 2 auf den gelösten Elektrolyten; ein hochgestellter Index ° deutet unendliche Verdünnung an.

n_1, n_2 = Molzahlen,

m = molarer Gehalt (Anzahl Mol des gelösten Stoffes auf 1000 g des Lösungsmittels),

c = Volumskonzentration (Anzahl Mol des gelösten Stoffes in 1000 cm^3 Lösung),

ν_i = Anzahl der Ionen der Gattung i, welche aus einer Elektrolytmolekel entstehen,

$\nu = \Sigma \nu_i$,

z_i = Wertigkeit der Ionen der Gattung i,

$w = \frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{2}$,

M_1, M_2 = Molgewichte,

V = Volumen der Lösung (Kubikzentimeter),

β = Kompressibilität der Lösung,

v_1° = Molvolumen des Lösungsmittels,

φ = scheinbares Molvolumen des gelösten Stoffes,

$\bar{v}_1 = \frac{\partial V}{\partial n_1}$; $\bar{v}_2 = \frac{\partial V}{\partial n_2}$ partielle molare Volumina,

$\bar{v}_2^\circ$ = Grenzwert von $\bar{v}_2$ für unendliche Verdünnung,

s = spez. Gewicht der Lösung,

s° = spez. Gewicht des Lösungsmittels,

F = thermodynamisches Potential (in der Bezeichnung von Lewis und Randall: Freie Energie),

$\bar{F}_2 - \bar{F}_2^\circ$ = konzentrationsabhängiger Anteil des chemischen Potentials (in der Bezeichnung von Lewis und Randall: der partiellen molaren freien Energie),

A = Helmholtzsche Freie Energie (Lewis und Randall: maximale Arbeit),

$\varepsilon = 4{\cdot}774 \cdot 10^{-10}$ elektrisches Elementarquantum,

$k = 1{\cdot}371 \cdot 10^{-16}$ Boltzmannsche Konstante,

$N = 6{\cdot}062 \cdot 10^{23}$ Loschmidtsche Zahl pro Mol,

D = Dielektrizitätskonstante,

$$\varkappa = \left(\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \cdot \frac{N\Sigma c_i z_i^2}{1000}\right)^{1/2},$$

$$h = \frac{1}{2{\cdot}303}\left(\frac{\varepsilon^2}{DkT}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{2\pi N}{1000}\right)^{1/2},$$

$$\sigma = \left(\frac{8\pi}{1000kT}\right)^{1/2} (N\varepsilon^2)^{3/2} w^{3/2},$$

$$g = \left(\frac{8\pi\varepsilon^2}{DkT} \cdot \frac{N}{1000}\right)^{1/2},$$

a = Ionenradius der DEBYE-HÜCKELschen Theorie.

Thermodynamische Ableitungen.

Die DEBYE-HÜCKELsche Theorie liefert für das chemische Potential des gelösten Stoffes als Grenzgesetz für hohe Verdünnungen den Ansatz[1]):

$$\overline{F}_2 - \overline{F}_2^\circ = \nu RT \ln m - 2 \cdot 2{\cdot}303 \cdot RT \cdot h \cdot w^{3/2} c^{1/2}. \tag{1}$$

Nach einer bekannten thermodynamischen Formel[2]) folgt

$$\left(\frac{\partial(\overline{F}_2 - \overline{F}_2^\circ)}{\partial P}\right)_{T,m} = \overline{V}_2 - \overline{V}_2^\circ = -2 \cdot 2{\cdot}303\, RT w^{3/2} \left(\frac{\partial (hc^{1/2})}{\partial P}\right)_{T,m}. \tag{2}$$

Aus der oben angeführten Definition von h ergibt sich

$$\frac{\partial h}{\partial P} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{h}{D} \frac{\partial D}{\partial P}. \tag{3}$$

Aus $c = 1000 \dfrac{m}{V}$ folgt:

$$\frac{\partial c}{\partial P} = -\frac{c}{V} \frac{\partial V}{\partial P} = \beta c. \tag{4}$$

Mithin ist

$$\overline{V}_2 - \overline{V}_2^\circ = 2{\cdot}303\, RT w^{3/2} h c^{1/2} \left(\frac{3}{D} \frac{\partial D}{\partial P} - \beta\right) = q w^{3/2} c^{1/2};$$

$$q = 2{\cdot}303\, RTh \left(\frac{3}{D} \frac{\partial D}{\partial P} - \beta\right), \tag{5}$$

wobei der Faktor q von der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels abhängig ist.

Gegen die vorstehende Ableitung lässt sich der Einwand erheben, dass die DEBYE-HÜCKELsche Theorie streng genommen nicht den elektrostatischen Anteil des thermodynamischen Potentials F bzw. des chemischen Potentials, sondern der HELMHOLTZschen Freien Energie $A = F - PV$ (in der Bezeichnung von LEWIS und RANDALL: der maximalen Arbeit) liefert. Dieser Einwand kann nicht ohne weiteres als unzutreffend abgelehnt werden. Der Unterschied zwischen diesen beiden Funktionen ist freilich für weitaus die meisten An-

[1]) Thermodynamik, Zusatzkapitel XXVIIIa der deutschen Ausgabe, Gleichungen (18) bis (20). [2]) Thermodynamik, Gleichung XVIII—4.

wendungen auf kondensierte Systeme praktisch vollkommen belanglos, doch könnten gerade für den Fall einer Volumsberechnung Zweifel bestehen, ob die Identifizierung dieser beiden Funktionen auch hier noch praktisch zulässig sei. Im folgenden sei daher die Berechnung des Volumens auf zwei voneinander unabhängigen Wegen, gegen die sich der obige Einwand nicht erheben lässt, wiederholt. Auf beiden Wegen kommt man für den Bereich der gewünschten Näherung zum gleichen Ergebnis wie oben. Wir halten es für wünschenswert, ganz klar darzutun, dass die Gleichung (5) zwangsläufig aus der DEBYE-HÜCKELschen Theorie folgt, da die Schlüsse, die aus ihr zu ziehen sind, in einem gewissen Punkte in deutlichem Widerspruch mit den bisher vorliegenden Experimentaldaten zu stehen scheinen. Damit glauben wir die Ausführlichkeit der folgenden Ableitungen rechtfertigen zu können.

Der eine Weg führt über einen strengen, wenn auch nur formalen Ansatz für das thermodynamische Potential. In der zweiten von DEBYE gegebenen Ableitung[1]) wird die reversible elektrische Arbeit (mit Hilfe eines Gedankenexperimentes) auf dem Wege eines bei konstanten Molzahlen des Lösungsmittels und des Elektrolyten vorgenommenen Aufladungsvorganges berechnet, durch welchen den vorerst entladen gedachten Ionen kontinuierlich die ihnen zukommende Ladung zugeführt wird. Die Ladung eines Ions von der Gattung s im Verlaufe dieses Vorganges beträgt also $\lambda z_s \varepsilon$, wobei der Parameter λ von 0 bis 1 wächst. Die bei differentieller Ladungszufuhr zur Erzeugung der Ionenatmosphäre reversibel zuzuführende elektrische Arbeit (Potential mal zugeführte Elektrizitätsmenge) beträgt nach der DEBYE-HÜCKELschen Theorie für ein Ion der Gattung s

$$-\lambda^2 \frac{z_s \varepsilon \varkappa}{D} d(\lambda z_s \varepsilon) = -\frac{z_s^2 \varepsilon^2 \varkappa}{D} \lambda^2 d\lambda \qquad (6)$$

oder für n_2 Mole des Elektrolyten (Definition von σ siehe oben)

$$-N n_2 \Sigma \nu_s z_s^2 \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{D} \lambda^2 d\lambda = -2\sigma n_2^{3/2} D^{-3/2} V^{-1/2} \lambda^2 d\lambda. \qquad (7)$$

Hält man nun das Volumen der Lösung (und damit die Volumenkonzentration, nicht aber den Druck) konstant, so ergibt das Integral über die oben angeschriebene elektrische Arbeit tatsächlich den von der elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen herrührenden Anteil der HELMHOLTZschen Freien Energie und nicht den entsprechenden

[1]) P. DEBYE, Physikal. Z. **25**, 97. 1924.

Anteil des thermodynamischen Potentials. Dies ist der von DEBYE eingeschlagene Weg. Man kann aber auch im Verlaufe der Aufladung den Druck konstant halten (freilich ändert sich in diesem Falle das Volumen und damit die Volumenkonzentration); in diesem Falle liefert der Betrag des Integrals über den obigen Ausdruck die Nutzarbeit (das ist die gesamte Arbeit abzüglich der gegen den äusseren Druck geleisteten), man erhält also den elektrostatischen Anteil der Änderung des thermodynamischen Potentials zu

$$F_e - F_e^\circ = -2\sigma n_2^{3/2} \int_0^1 D^{-3/2} V^{-1/2} \lambda^2 d\lambda. \tag{8}$$

Der Unterschied gegen die Integration bei konstantem Volumen liegt nur darin, dass jetzt die Abhängigkeit des Volumens von λ zu beachten ist (die Variation der Dielektrizitätskonstante müsste streng genommen auch bei der Integration bei konstantem Volumen berücksichtigt werden). Der durch die elektrische Wechselwirkung bedingte Anteil des Volumens der Lösung folgt durch Differentiation nach P zu

$$V_e - V_e^\circ = \frac{\partial (F_e - F_e^\circ)}{\partial P} = \sigma n_2^{3/2} \int_0^1 D^{-3/2} V^{-1/2} \left(\frac{3}{D} \frac{\partial D}{\partial P} + \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right) \lambda^2 d\lambda. \tag{9}$$

Es entspricht dem Wesen der durch die Grenzgesetze der Elektrolyttheorie erstrebten ersten Näherung für hohe Verdünnung, dass nur das in der Volumenkonzentration oder in n_2 niedrigste Glied berücksichtigt wird und dass für die den Koeffizienten dieses Gliedes bestimmenden Grössen die Werte für das reine Lösungsmittel eingesetzt werden. Wir können also für D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und für V das Volumen von n_1 Mol Lösungsmittel einführen. Damit werden diese Grössen von λ unabhängig, so dass sich für den elektrischen Anteil des thermodynamischen Potentials derselbe Wert ergibt wie für den elektrischen Anteil der HELMHOLTZschen Freien Energie.

Als wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Fällen ist jedoch wohl zu beachten, dass als Bezugszustand für die Integration bei konstantem Druck eine unendlich verdünnte Lösung gewählt ist, die unter demselben Druck steht wie die betrachtete Lösung, während im ersten Falle (Integration bei konstantem Volumen) der Druck P° für die den Bezugszustand darstellende unendlich verdünnte Lösung so zu wählen ist, dass der Ausdruck $n_1 \bar{v}_1^\circ + n_2 \bar{v}_2^\circ$ gleich ist dem Volumen V der Lösung beim Druck P; in diesem und nur in diesem Falle ist (da für den ungeladenen Zustand die Gültigkeit der idealen Lösungs-

gesetze, also die Unabhängigkeit der partiellen molaren Volumina von der Zusammensetzung vorausgesetzt wird) das Volumen der ungeladenen Lösung (unter dem Druck P°) gleich dem Volumen der aufgeladenen Lösung (unter dem Druck P). Es wäre also vollkommen verfehlt, den Unterschied zwischen $F_e - F_e^\circ$ und $A_e - A_e^\circ$ einfach als Druck $\times$ Volumendifferenz anzusetzen, da sich die beiden Ausdrücke auf ganz verschiedene Ausgangszustände beziehen[1]).

Setzt man dem oben Gesagten zufolge für D und V die entsprechenden Werte für das reine Lösungsmittel ein, führt man die Integration nach λ durch und differenziert man schliesslich nach n_2, so erhält man unter Weglassung von Gliedern höherer Ordnung als $n_2^{1/2}$ und unter der üblichen Voraussetzung, dass die Abweichungen von den idealen Lösungsgesetzen allein durch die elektrostatische Wechselwirkung bewirkt werden

$$\bar{v}_2 = \bar{v}_2^\circ + \frac{\sigma}{2} D^{-3/2} \left(\frac{3}{D} \frac{\partial D}{\partial P} - \beta \right) c^{1/2}, \tag{10}$$

welches Ergebnis mit (5) identisch ist, da definitionsgemäss (siehe die obige Zusammenstellung der Bezeichnungen)

$$\sigma = 2 \cdot 2{\cdot}303 \cdot D^{3/2} N k T w^{3/2} h. \tag{11}$$

Ein ganz anderer Weg führt schliesslich zu dem gleichen Ergebnis, wenn man davon ausgeht, dass der nach Debye und Hückel abgeleitete Arbeitsausdruck, der ursprünglichen Beweisführung zufolge, den elektrostatischen Anteil der Helmholtzschen Freien Energie liefert, und zwar für einen Vorgang bei konstantem Volumen, den wir genauer beschreiben wollen: wir entnehmen n_1 Mole des Lösungsmittels und n_2 Mole des Elektrolyten einer grossen Menge einer so hoch verdünnten Lösung, dass wir für dieselbe die Volumskonzentration praktisch gleich Null setzen können, und führen diese Stoffe einer Lösung zu, deren Molenverhältnis durch $\frac{n_2}{n_1}$ gegeben ist (Volumenkonzentration c). Der Druck P°, unter dem die hochverdünnte Lösung steht, sei dadurch bestimmt, dass die Volumenverminderung bei der Entnahme von n_1 Mol Lösungsmittel und n_2 Mol Elektrolyt

$$\Phi(P^\circ) = n_1 \bar{v}_1(P^\circ) + n_2 \bar{v}_2(P^\circ) \tag{12}$$

---

[1]) Der geschilderte Tatbestand ist nicht etwa durch die besondere Form des Debye-Hückelschen Ansatzes bedingt; er beruht vielmehr auf ganz allgemeinen thermodynamischen Beziehungen. Vgl. hierzu J. W. Gibbs, Trans. Connecticut Acad. III. 108, 1875, Gleichung (104) oder z. B. K. F. Herzfeld, Enz. math. Wiss. 5, 11, Gleichung (5′).

gleich dem Volumen der neugebildeten Lösung unter dem Druck P

$$V = V(P, c) = n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2 \tag{13}$$

sei, also

$$V(P, c) - \Phi(P^\circ) = 0. \tag{14}$$

Sämtliche extensiven Grössen beziehen sich hier wie auch sonst in diesem Aufsatz auf n_1 Mol Lösungsmittel und n_2 Mol des gelösten Stoffes.

Für den Zuwachs der HELMHOLTZschen Freien Energie im Verlaufe dieses Vorganges erhalten wir in Analogie zur Gleichung (8) den Ausdruck

$$A(P, c) - A(P^\circ, 0) = \text{funct}(n_1, n_2, T) - \frac{2}{3} \sigma D^{-3/2} V^{-1/2} n_2^{3/2}. \tag{15}$$

Das Glied funct (n_1, n_2, T) deutet den durch die idealen Lösungsgesetze gegebenen Ausdruck an; es verschwindet bei der Differentiation nach $V = V(P, c) = \Phi(P^\circ)$:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial A(P,c)}{\partial V(P,c)} - \frac{\partial A(P^\circ, 0)}{\partial \Phi(P^\circ)} &= -P + P^\circ \\ &= \frac{\partial P}{\partial V} \cdot \frac{\sigma}{3} D^{-3/2} V^{-1/2} \left(\frac{3}{D} \frac{\partial D}{\partial P} + \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right) n_2^{3/2}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

$P - P^\circ$ stellt den elektrischen Anteil des osmotischen Druckes dar; doch wird von dieser Beziehung, die hier nur erwähnt sei, kein Gebrauch gemacht.

Die gesuchte Volumendifferenz berechnet sich nun zu

$$\left.\begin{aligned} V - V^\circ = V(P, c) - \Phi(P) = \Phi(P^\circ) - \Phi(P) &= \int_P^{P^\circ} \frac{\partial \Phi}{\partial P} dP \\ &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_{P = \Pi} (P^\circ - P) \\ &= \frac{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_{P = \Pi}}{\frac{\partial V}{\partial P}} \cdot \frac{\sigma}{3} D^{-3/2} V^{-1/2} \left(\frac{3}{D} \frac{\partial D}{\partial P} + \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right) n_2^{3/2}. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Hierbei ist unter Π in den letzten zwei Ausdrücken dem Mittelwertsatz zufolge ein bestimmter, durch die Ungleichung $P < \Pi < P^\circ$ eingeschränkter Wert zu verstehen.

Die Zulässigkeit der Näherung

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_{P = \Pi} \simeq \frac{\partial V}{\partial P} \tag{18}$$

ist in gleicher Weise zu begründen, wie die am Ende der vorhergehenden Ableitung verwendete Näherung; durch diesen Ansatz ist die Übereinstimmung von $V-V^\circ$ mit dem früher abgeleiteten Wert hergestellt, so dass auch dieser Weg wiederum auf die Gleichung (5) führt.

Rechenformeln.

Im folgenden seien der Bequemlichkeit halber einige Formeln zusammengestellt:

$$V = n_1 \mathrm{v}_1^\circ + n_2 \varphi = n_1 \bar{\mathrm{v}}_1 + n_2 \bar{\mathrm{v}}_2; \quad \varphi = \frac{M_2}{s} - \frac{1000}{c}\left(\frac{s}{s} - 1\right); \tag{19}$$

$$\bar{\mathrm{v}}_2 = \varphi + m\frac{\partial \varphi}{\partial m}; \qquad \varphi = \frac{1}{m}\int_0^m \bar{\mathrm{v}}_2 \, dm + \bar{\mathrm{v}}_2^\circ. \tag{20}$$

Unter Vernachlässigung von Gliedern dritter Ordnung in $c^{1/2}$ liefert die in der letzten Gleichung angezeigte Integration:

$$\varphi = \bar{\mathrm{v}}_2^\circ + \frac{2}{3} q w^{3/2} c^{1/2}; \tag{21}$$

$$\left.\begin{aligned} V &= n_1 \mathrm{v}_1^\circ + n_2 \bar{\mathrm{v}}_2^\circ + \frac{2}{3} q w^{3/2} c^{1/2} n_2 = \\ &= \frac{n_1 M_1}{1000}\left(\frac{1000}{M_1}\mathrm{v}_1^\circ + m\bar{\mathrm{v}}_2^\circ + \frac{2}{3} q w^{3/2} c^{1/2} m\right); \end{aligned}\right| \tag{22}$$

$$\bar{\mathrm{v}}_1 = -\int_{\bar{V}_2^\circ}^{\bar{V}_2} \frac{n_2}{n_1} d\bar{\mathrm{v}}_2 = \frac{1}{n_1}(V - n_2 \bar{\mathrm{v}}_2) = \bar{\mathrm{v}}_1^\circ - \frac{M_1}{1000} \cdot \frac{1}{3} q w^{3/2} c^{1/2} m. \tag{23}$$

Zahlenwerte für wässerige Lösungen.

Für die Berechnung des Zahlenwertes des Faktors q für wässerige Lösungen stehen FALCKENBERGS[1]) Messungen der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Wassers bei 16·3° zur Verfügung, nach welchen für den Bereich von 7 bis 200 Atm.

$$\frac{1}{D}\frac{\Delta D}{\Delta P} = 4_6 \cdot 10^{-6}.$$

Dieser Wert stimmt, wie schon FALCKENBERG bemerkt hat, mit dem Betrag der entsprechenden mittleren Kompressibilität des Wassers,

---

[1]) G. FALCKENBERG, Ann. Physik (4) **81**, 145. 1920. In den International Critical Tables, Bd. VI, S. 78, ist irrtümlich $D = 81{\cdot}5 + 0{\cdot}0046\,P$ statt richtig $81{\cdot}5\,(1 + 46 \cdot 10^{-6}\,P)$ zitiert.

für welchen wir durch Interpolation der Daten von AMAGAT und von RICHARDS und STULL $45{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ gefunden haben, überein. Wenn auch die Schärfe der Übereinstimmung in Anbetracht der Schwierigkeiten der Messungen zweifellos als Zufall angesehen werden muss (ein Fehler im Differenzenquotienten von 20% scheint durchaus im Bereich der Möglichkeiten zu liegen), wird man doch einen Zusammenhang zwischen der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und der Kompressibilität vermuten.

Mit $\beta = 49{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$ und $h = 0{\cdot}497$ erhält man [Gleichung (5)] $q = 2{\cdot}7$ ($16{\cdot}3°$). Mit Rücksicht auf die Unsicherheit der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und die Art, in welcher diese Grösse in die Gleichung (5) eingeht, kann dem Zahlenwert für q nur eine Genauigkeit von etwa 30% zugeschrieben werden.

Die Prüfung der für das partielle molare Volumen abgeleiteten Beziehung hinsichtlich der Konzentrationsabhängigkeit, des Wertigkeitsfaktors und des Betrages des Zahlenfaktors q an Hand der vorliegenden experimentellen Daten wird in einer späteren Abhandlung dargelegt werden. Vorweggenommen sei, dass die geforderte Konzentrationsabhängigkeit über alles Erwarten gut bestätigt ist[1]); doch erhält man, im Gegensatz zur obigen Ableitung, aus den Messungen (insbesondere von BAXTER und WALLACE, KOHLRAUSCH, vgl. auch die Notiz von GEFFCKEN) merklich individuell verschiedene Zahlenfaktoren. Hierüber soll im Anschluss an die ausführliche Diskussion der experimentellen Daten berichtet werden. Da das Quadratwurzelgesetz bei vielen Stoffen bis zu auffallend hohen Konzentrationen gültig bleibt, ist eine kurze Erörterung der zweiten Näherung von Interesse.

Die zweite Näherung.

Für eine Abschätzung der zweiten Näherung kann an Stelle der Gleichung (1) die Beziehung

$$\bar{F}_2 - \bar{F}_2^\circ = \nu RT \ln m - 2 \cdot 2{\cdot}303\, RT h w^{3/2} \frac{c^{1/2}}{1 + g a w^{1/2} c^{1/2}} \cdot \qquad (13)$$

[1]) Vgl. die vorläufige Bemerkung: O. REDLICH, Naturw. **19**, 251. 1931. Zur gleichen Konzentrationsabhängigkeit gelangte unabhängig auf empirischem Wege W. GEFFCKEN, Naturw. **19**, 321. 1931. Anm. b. d. Korr.: Wir verdanken Herrn GEFFCKEN einen Hinweis auf die Arbeit von D. O. MASSON, Phil. Mag. (7) 8, 218. 1929, in welcher auf Grund vorliegender Dichtenmessungen dieselbe Konzentrationsabhängigkeit bei hohen Konzentrationen festgestellt wurde.

verwendet werden. Durch Differentiation nach dem Druck folgt hieraus unter Weglassung von Gliedern dritter Ordnung in $c^{1/2}$ an Stelle der Gleichung (5):

$$\bar{v}_2 - \bar{v}_2^\circ = q w^{3/2} c^{1/2} - \frac{2 q g a w^2}{\frac{3}{D}\frac{\partial D}{\partial P} - \beta}\left(\frac{2}{D}\cdot\frac{\partial D}{\partial P} - \beta\right) c. \tag{14}$$

Die Abschätzung des Koeffizienten von c (mit $g = 0{\cdot}328 \cdot 10^8$) zeigt, dass Abweichungen von dem in der Grenze für unendliche Verdünnung gültigen Quadratwurzelgesetz etwa bei denselben Konzentrationen zu erwarten sind, wie bei der analogen Beziehung für den Aktivitätskoeffizienten. Zu einer eingehenderen Diskussion der zweiten Näherung müsste der Unterschied zwischen thermodynamischem Potential und HELMHOLTZscher Freier Energie berücksichtigt werden, ferner wären die Ergebnisse von GRONWALL, LA MER und SANDVED[1]) heranzuziehen, schliesslich dürften für die die Koeffizienten wesentlich bestimmenden Grössen, nämlich Kompressibilität und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Lösung, nicht mehr die für das reine Lösungsmittel geltenden Werte eingeführt werden. Die Daten, die für die Kompressibilität wässeriger Lösungen vorliegen, zeigen an, dass die Konzentrationsabhängigkeit dieser Grösse auf die Berechnung der Koeffizienten der Gleichung (14) einen sehr erheblichen Einfluss ausübt; da Messungen der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Elektrolytlösungen, für welche Grösse ein ähnliches Verhalten zu erwarten ist, nicht vorliegen, und wohl auch auf kaum zu überwindende Schwierigkeiten stossen würden, dürfte eine nähere Erörterung der zweiten Näherung zumindest im gegenwärtigen Zeitpunkt verfrüht erscheinen.

Das Ergebnis der vorstehenden Überlegung kann man jedenfalls darin sehen, dass die Gültigkeit der ersten Näherung [Gleichung (5)] nur für hohe Verdünnungen zu erwarten ist.

Zusammenfassung.

Aus der DEBYE-HÜCKELschen Theorie der Elektrolyte wird ein Quadratwurzelgesetz für die Abhängigkeit des partiellen molaren Volumens von der Konzentration als Grenzgesetz für hohe Verdünnungen abgeleitet. Der Faktor vor der Quadratwurzel aus der Konzentration ist, abgesehen von universellen Konstanten, durch die Temperatur, durch individuelle Konstanten des Lösungsmittels (Dielektrizitätskonstante, deren Druckabhängigkeit, Kompressibilität) und durch den Typus des Elektrolyten bestimmt.

---

[1]) T. H. GRONWALL, V. K. LA MER und K. SANDVED, Physikal. Z. **29**, 358. 1928.

Wien, Institut f. physikal. Chemie an der Technischen Hochschule.

Zum Problem der Haberschen Glaskette.

Von

Johannes Zirkler.

(Eingegangen am 28. 3. 31.)

Es wird über elektromotorische Kräfte an der HABERschen Glaskette berichtet, die auch dann auftreten, wenn die Anordnung beiderseits der Glasmembran symmetrisch durchgeführt wird; dieselben variieren mit der Natur des Glases.

Für die Fragestellung, die BÉLA v. LENGYEL in einer neu erschienenen Arbeit „Über das Phasengrenzpotential Quarz | Elektrolytlösungen“[1]) aufwirft, dürften Versuche von Interesse sein, deren vorläufige Ergebnisse ich vor mehreren Jahren an der HABERschen Glaskette im Laboratorium von Prof. LOTTERMOSER in Dresden erhielt.

Um die Ursache zu ergründen, weshalb eine dünne Glasmembran als Wasserstoffelektrode anspricht, untersuchte ich die Anordnung auf Anraten Prof. LUTHERS zunächst bei völliger Symmetrie. Kugel und Aussengefäss wurden deshalb mit derselben Salzsäurelösung (Konzentrationsbereich 1 norm. bis 0·001 norm.) beschickt und zur Eliminierung störender Diffusionspotentiale zum Quadrantenelektrometer bzw. zur Erde mit identischen Chlorsilberelektroden abgeleitet, die in Salzsäure derselben Konzentration tauchten, wie sie im Innen- und Aussengefäss verwendet wurde. Es ergab sich bei Zimmertemperatur das unerwartete Resultat, dass trotz der anscheinenden Symmetrie der Kette ein Potentialsprung auftritt, der in dem erwähnten Konzentrationsbereich unabhängig ist von der Konzentration der Salzsäure, aber mit der Natur des Glases variiert und bei Violaxglaskugeln etwa 30 bis 60 Millivolt, bei solchen aus Jenaer Normalglas 16‴ etwa 90 bis 110 Millivolt ausmacht. Arbeitet man elektrostatisch einwandfrei und sorgt für passenden Wärmeschutz des Quadrantenelektrometers, so dass der Elektrometergang[2]) fast fortfällt, so sind diese Werte, die von Kugel zu Kugel geringe individuelle Schwankungen aufweisen, streng reproduzierbar:

Bestimmt man daher diese Nullstellung der jeweiligen Anordnung und variiert dann die Salzsäurekonzentration im Innen- oder Aussengefäss, so erhält man elektromotorische Kräfte, die proportional dem

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **153**, 425. 1931. [2]) Der hilfsbereite und geschickte Mechaniker im Institut LOTTERMOSERS, Herr MIKSCH, unterstützte mich hierbei.

Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration sind, wofern man Diffusionspotentiale ausschaltet.

Ich halte eine quantitative Bestimmung von Alkaloiden, z. B. durch elektrometrische Titration an der Glaskette, für Erfolg versprechend.

Das Phänomen, das übrigens bei Quarzkugeln nicht festzustellen war, wird durch Zusatz geringer Mengen oberflächenaktiver Stoffe nicht beeinflusst; es tritt ebenfalls auf, wenn man die Violax- oder Normalglaskugeln mit Salpeter- oder Schwefelsäure füllt und in Lösungen gleicher Zusammensetzung taucht. Ableitung mit Kalomelelektroden in diesem Falle führte infolge der auftretenden Diffusionspotentiale zu weniger präziser Einstellung. Was die Vorbehandlung der Glaskugeln anlangt, so wurden dieselben nach HABER und FREUNDLICH vor der Messung gedämpft und gewässert. Auch frisch geblasene Kugeln zeigen den Effekt, doch ist die Elektrometereinstellung dann von längerer Zeitdauer. Aufblasen der Kugeln mit O_2 und CO_2 führte zu keiner Änderung.

Näheres Eingehen auf die Funktion der Glaselektrode dürfte die hier vorläufig mitgeteilten Versuchsresultate nicht ausser acht lassen, so dass ich hoffe, durch meine Notiz Mittel und Wege zur Weiterführung dieses reizvollen Problems zu werben.

Berlin, 24. März 1931.

Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. VI.

Der Mechanismus der Adsorption von starken Säuren durch aktivierte Kohle in einer Sauerstoffatmosphäre.

Von

B. Bruns und **A. Pilojan.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 4. 31.)

Bei der Adsorption von Säuren durch aktive Kohle wird gasförmiger Sauerstoff aufgenommen. Bei der Desorption der durch die Kohle adsorbierten Säure wird der aufgenommene Sauerstoff nicht frei, sondern bleibt unter Bildung eines Oberflächenoxyds an die Kohle gebunden.

In einer der vorangehenden Arbeiten dieser Serie wurde es gezeigt[1]), dass eine Alkaliadsorption durch platinierte wasserstoffgesättigte Kohle von einer Aufnahme von gasförmigem Wasserstoff begleitet wird, welcher in Form von $H^{\cdot}$-Ionen in die Lösung übergeht. Die Menge des verbrauchten Wasserstoffs ist immer kleiner als die, welche sich aus der adsorbierten Alkalimenge berechnen lässt, wobei die Differenz zwischen der ersten und zweiten Grösse angenähert konstant wird, wenn die Konzentration der Lösung eine gewisse Grenze übersteigt. Die vorliegende Untersuchung wurde von uns unternommen um festzustellen, ob analog der Wasserstoffaufnahme bei der Alkaliadsorption bei der Adsorption von Säuren durch Kohle nicht eine Aufnahme von Sauerstoff stattfindet. Wie die in unserem Laboratorium ausgeführten Versuche nämlich zeigten, erfolgt die Adsorption von starken Säuren aus verdünnten Säurelösungen nur in Gegenwart von Sauerstoff. In Anwesenheit von geringen Sauerstoffmengen wird die Säure aus verdünnten Lösungen in einer der vorhandenen Sauerstoffmenge äquivalenten Menge adsorbiert[2]).

Die Methode der Herstellung der Kohle, die in dieser Arbeit angewandt wurde, unterschied sich nicht wesentlich von der früher beschriebenen[3]); wir bemühten uns, eine möglichst hohe Aktivität der

[1]) B. Bruns u. A. Frumkin, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 125. 1930. [2]) R. Burstein, A. Frumkin und D. Lawrowskaja, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 421. 1930. [3]) B. Bruns und A. Frumkin, Z. physikal. Ch. **141**, 141. 1929.

Kohle zu erzielen. Dieses war wesentlich, da die aufgenommene Sauerstoffmenge gering ist.

Die Bestimmung der aufgenommenen Sauerstoffmenge wird noch dadurch erschwert, dass die aktive Kohle schon bei Zimmertemperatur durch gasförmigen Sauerstoff oxydiert wird. Letzterer Umstand ruft eine ständige Verringerung der mit der Kohle in Berührung stehenden Sauerstoffmenge hervor. Wir versuchten, die Geschwindigkeit der Autoxydation der Kohle zu vermindern, indem wir in die Lösung Oberflächengifte einführten. Nach den Angaben von RIDEAL[1]) hört die Autoxydation der Kohle vollständig auf, wenn ihre Oberfläche Amylalkohol oder Kaliumferricyanid adsorbiert. In unseren Versuchen gaben aber weder die von RIDEAL angegebenen, noch viele andere von uns geprüften Verbindungen eine merkliche Verminderung der Autoxydation. Ebenso gelang es uns nicht, durch Herabsetzen der Temperatur bis 0° C auf die Geschwindigkeit der Autoxydation einen merklichen Einfluss auszuüben. Wir sahen uns daher gezwungen, die bei der Bestimmung der adsorbierten Wasserstoffmenge angewandte Methode[2]) so zu verändern, dass die bei der Adsorption von Säure verschwindende Sauerstoffmenge von der bei der Oxydation des Kohlenstoffs verbrauchten getrennt bestimmt werden konnte. Die Versuche wurden wie folgt ausgeführt: Die Kohle wurde während 3 bis 4 Stunden mit destilliertem Wasser geschüttelt, wobei jede 15 Minuten eine Bestimmung der aufgenommenen Sauerstoffmenge mittels einer Gasbürette geschah; sodann wurde die Säure zugegeben und die Ablesungen erfolgten noch während 6 bis 7 Stunden. Die erhaltenen Resultate wurden in Kurvenform dargestellt, wobei die Zeit auf die Abszissenachse und die Ablesung des Standes der Flüssigkeit in der Gasbürette auf die Ordinatenachse eingetragen wurden. Eine von den auf diese Weise erhaltenen Kurven ist auf Fig. 1 gegeben. Die Strecke AB entspricht den Ablesungen vor dem Säurezusatz; im Punkt B wurde Säure zugegeben und es setzte eine starke Sauerstoffaufnahme ein, welche sich dann allmählich verlangsamte, bis ihre Geschwindigkeit ungefähr auf denselben Wert zurückging, welcher vor der Säurezugabe beobachtet wurde (Punkt C). Die Bestimmung der bei der Adsorption von Säure aufgenommenen Sauerstoffmenge wurde graphisch ausgeführt. Zu diesem Zweck wurden die Geraden AB und DC verlängert und im Mittelpunkt zwischen B und C der vertikale Abstand zwischen ihnen

[1]) RIDEAL, J. chem. Soc. London **127**, 1347. 1925. [2]) B. BRUNS und A. FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 129. 1930.

bestimmt. Diese Berechnung gründet auf der Annahme, dass die Autoxydation während der Adsorption der Säure angenähert mit der gleichen Geschwindigkeit verläuft, wie vor dem Anfang und nach dem Ende dieses Prozesses.

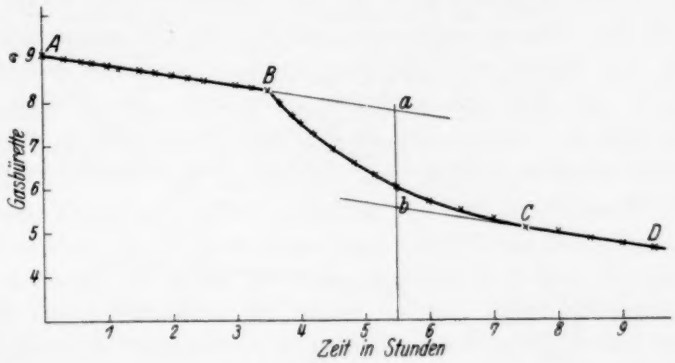


Fig. 1.

Der Apparat, welcher zur Verwendung kam, ist auf Fig. 2 dargestellt und im grossen und ganzen dem bei der Bestimmung der Wasserstoffaufnahme verwandten ähnlich. Dementsprechend werden wir hier unsere Beschreibung auf einige Einzelteile beschränken, welche ihn von dem in der zitierten Arbeit beschriebenen unterscheiden. Die Bürette *c*, in welcher sich die Säure am Anfang des Versuchs befand, wurde jetzt so konstruiert, dass die Flüssigkeit aus derselben nicht durch einen Hahn, sondern durch den Heber *l* abfloss, was eine Verunreinigung der Flüssigkeit durch das Hahnfett unmöglich machte. Am Anfang des Versuchs diente der Heber *l* zum Durchleiten von Sauerstoff durch die Flüssigkeit, was bei geschlossenem Hahn *d* ausgeführt wurde. Um die Flüssigkeit aus *c* nach *S* überzuführen, drückte man auf die Gummibirne *q*, so dass ein Teil der Flüssigkeit in den Heber *l* eindrang. Öffnete man jetzt den Hahn *d*, so floss die Lösung durch den Heber *l* aus *c* nach *S* und eine entsprechende Gasmenge wurde aus *S* durch das Röhrchen *p* nach *c* verdrängt.

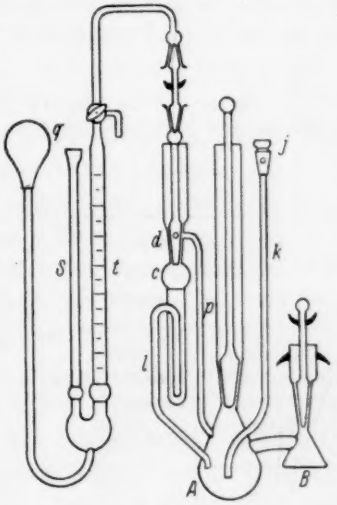


Fig. 2.

Das Reservoir *B* enthielt 1 bis 2 cm³ einer *NaOH*-Lösung und diente zur Aufnahme der Kohlensäure, welche bei der Autoxydation der Kohle entsteht. Wird die sich bildende Kohlensäure nicht absorbiert, so erhält man statt einer linearen zeitlichen Abnahme des Volumens eine kompliziertere Abhängigkeit von der Ver-

suchsdauer, was die Genauigkeit der graphischen Berechnung vermindert. Der Apparat einschliesslich der Gasbürette befand sich während dieser Versuche in einem Thermostaten.

Diese Versuche wurden mit Schwefelsäure durchgeführt, da letztere einen minimalen Wert der Molekularadsorption ergibt[1]).

Vor dem Versuch wurde das ganze System mit reinem Sauerstoff gefüllt. Die adsorbierte Säuremenge wurde in parallelen Adsorptionsversuchen, wie mehrfach beschrieben, ermittelt. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 und in Kurvenform auf Fig. 3 angegeben. In allen Versuchen wurden 2 g Kohle und 8 cm³ Schwefelsäurelösung genommen.

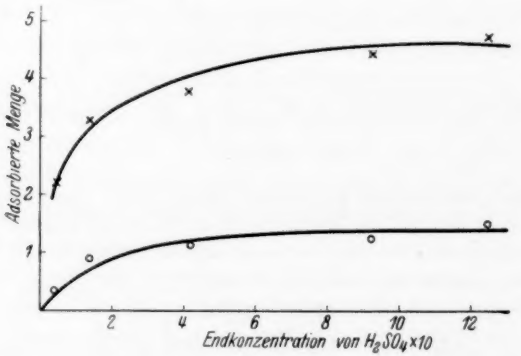


Fig. 3.

× Adsorbierte H_2SO_4-Menge in cm³ O_2 ausgedrückt. ○ Aufgenommene O_2-Menge.

Tabelle 1.

Säurekonzentration in Grammäquiv. pro kg Lösung		Aufgenommene Sauerstoffmenge in cm³ pro Gramm Kohle auf 0° und 760 mm Druck reduziert	Adsorbierte Säuremenge in Milliäquiv. pro Gramm Kohle	Sauerstoffäquiv. der adsorbierten Säuremenge in cm³ pro Gramm Kohle
Anfangskonzentration	Endkonzentration			
0·150	0·043	0·35	0·40	2·2
0·184	0·073	—	0·44	2·5
0·290	0·142	0·92	0·58	3·3
0·478	0·327	1·15	0·60	3·4
0·930	0·731	1·22	0·80	4·5
1·462	1·247	1·48	0·86	4·8

[1]) R. Burstein, A. Frumkin und D. Lawrowskaja, loc. cit.

Diskussion der Resultate.

In der zitierten Arbeit wurde es gezeigt, dass bei der Wasserstoffaufnahme, welche die Adsorption von $Na^{\cdot}$-Ionen begleitet, die Differenz zwischen der Menge des adsorbierten Natriumhydroxyds und der des verbrauchten gasförmigen Wasserstoffs bei Alkalikonzentrationen, welche 0·02 norm. übersteigen, fast konstant bleibt. Diese konstante Differenz wurde als die Menge von $Na^{\cdot}$-Ionen gedeutet, welche durch Austausch mit den in der Oberflächenschicht vor der Zugabe des Alkalis vorhandenen $H^{\cdot}$-Ionen gebunden wird. Da wir annehmen, dass der Mechanismus der Adsorption von SO_4''-Ionen durch sauerstoffbeladene Kohle sich nicht wesentlich von dem Mechanismus der Adsorption von $Na^{\cdot}$-Ionen in Gegenwart von Wasserstoff unterscheidet, so erwarteten wir auch hier eine ähnliche Beziehung zwischen der Menge der adsorbierten SO_4''-Ionen und der aufgenommenen Sauerstoffmenge. Demgegenüber ist zunächst zu bemerken, dass die Differenz zwischen den aufgenommenen Mengen von SO_4''-Ionen und von O_2 viel grösser ist als die, welche im Falle von $Na^{\cdot}$-Ionen und von H_2 beobachtet wird. Vielleicht ist dies dadurch bedingt, dass der Vorrat an chemisch gebundenem oder ionisiertem Sauerstoff auf der Kohlenoberfläche grösser als derjenige an Wasserstoffionen vor der Zugabe des Elektrolyten ist. Weiterhin zeigen die in unserem Laboratorium ausgeführten Versuche[1]), dass Schwefelsäure in konzentrierten Lösungen in merklichen Mengen molekular adsorbiert wird; diese Mengen müssten von der gesamten Menge der aufgenommenen Säure abgezogen werden, um den wahren Wert der SO_4''-Ionenadsorption zu erhalten. Diese Berechnung konnte aber leider nicht quantitativ durchgeführt werden, da wir nichts Bestimmtes über den Einfluss der Ladung der Kohlenoberfläche auf die Adsorption von H_2SO_4-Molekülen wissen. Wir können nur bemerken, dass die Einführung der angedeuteten Korrektur den Gang der Differenz verkleinern würde.

Man konnte erwarten, dass durch Zugabe einer $NaOH$-Lösung zur Kohle, welche eine gewisse Menge H_2SO_4 adsorbiert hat, die aufgenommene Gasmenge in Freiheit gesetzt wird, ähnlich wie dies bei der Zugabe von H_2SO_4 zur H_2-gesättigten Kohle, welche $Na^{\cdot}$-Ionen adsorbiert hat, beobachtet wird[2]). Ein ähnliches Phänomen wurde scheinbar von URBAIN und MILLER mit einem organischen Kolloid

[1]) R. BURSTEIN, A. FRUMKIN und D. LAWROWSKAJA, loc. cit. [2]) B. BRUNS und A. FRUMKIN, loc. cit.

„Algor" beobachtet[1]). Nach den Angaben dieser Autoren setzt nämlich dieses Kolloid bei der Adsorption von Kationen eine äquivalente Menge Sauerstoff in Freiheit. Die von uns ausgeführten Versuche zeigten jedoch, dass in dem untersuchten Falle keine Entwicklung von Sauerstoff stattfindet. Wir vermuteten zunächst, dass der entstehende Sauerstoff die Kohle unter Bildung von Kohlensäure oxydiert und versuchten, diese nach der Desorption von H_2SO_4 in der Lösung nachzuweisen. Zu diesem Zweck stellten wir Versuche an, in denen die Kohle durch Glühen im Vakuum von adsorbierter Kohlensäure befreit wurde, wonach Schwefelsäure zugegeben und Sauerstoff eingelassen wurde. Das Ganze wurde dann während einer Stunde geschüttelt und ein Überschuss von Natronlauge zugegeben. Die Menge der entstandenen Kohlensäure bestimmten wir aus der Differenz zwischen den Resultaten der Titration des Alkaliüberschusses in der Kälte und bei Siedehitze (Indicator Phenolrot). Parallel wurde ein Kontrollversuch angestellt, in dem Kohle einfach mit einer Alkalilösung solange geschüttelt wurde, wie der eigentliche Versuch gedauert hat. Dies gab uns die Möglichkeit, eine Korrektur auf die während des Versuchs infolge der Autoxydation der Kohle entstandene Kohlensäure anzubringen. Diese Versuche zeigten, dass bei der Desorption der SO_4''-Anionen keine merklichen Mengen CO_2 in die Lösung gehen. Es blieb also nur die Annahme übrig, dass nach der Alkalizugabe der Sauerstoff an der Kohlenoberfläche haften bleibt, jedoch anders gebunden, als vor der Säureadsorption, und zwar, dass sich hierbei ähnliche Oxyde bilden, wie beim Erhitzen der Kohle bis 300° bzw. 400° in Gegenwart von Sauerstoff[2]). Wie KRUYT gezeigt hat, wird die Kohlenoberfläche nach einer Behandlung dieser Art sauer und bekommt die Fähigkeit, Alkali zu adsorbieren.

Bilden sich diese Oxyde auch bei der Desorption von Säuren, so muss auch in diesem Falle eine entsprechende Veränderung der Adsorptionseigenschaften der Kohlenoberfläche eintreten. Um diesen letzten Erklärungsversuch zu prüfen, behandelten wir die Kohle mehrmals abwechselnd mit Säure und Alkali; wir nahmen dabei an, dass der bei der Adsorption von Säure aufgenommene Sauerstoff bei der nachfolgenden Alkalizugabe jedesmal von der Kohlenoberfläche unter Bildung saurer Oxyde gebunden wird, und dass ihre Menge auf diese Weise vergrössert werden kann. Die verschiedenen Operationen

[1]) O. M. URBAIN und J. N. MILLER, Koll. Z. 51, 324. 1930. [2]) H. R. KRUYT und G. S. DE KADT, Koll. Z. 47, 44. 1929.

wurden wie folgt ausgeführt: Zu 2 g Kohle wurden zuerst 2 cm^3 norm. Salzsäure zugegeben, dann 4 cm^3 norm. Natronlauge, wiederum 4 cm^3 norm. Salzsäure und schliesslich 4 cm^3 Natronlauge. Nach jeder Zugabe blieb folglich ein Überschuss der zuletzt zugegebenen Elektrolyten in der Lösung und die Reaktion der Flüssigkeit variierte dementsprechend jedesmal von einer alkalischen zu einer sauren oder umgekehrt. Nach jeder Zugabe wurde die Lösung mit der Kohle während einer Stunde geschüttelt, um die Einstellung des Gleichgewichts zu sichern. Die auf diese Weise bearbeitete Kohle wurde zuerst mit normaler, dann mit 0·01 norm. Alkalilösung gewaschen, die Flüssigkeit abgesaugt und die Kohle mit 20 cm^3 reinem Wasser geschüttelt. In einem Teil der Lösung wurde dann die *NaOH*-Konzentration gravimetrisch bestimmt. Zum Rest der Lösung, welche von der Kohle nicht abgetrennt wurde, wurde konzentrierte Salzsäure zugegeben, um das adsorbierte *NaOH* zu extrahieren, und die *NaCl*-Menge in der Lösung wiederum bestimmt. Aus diesen Daten konnte die adsorbierte Alkalimenge ermittelt werden. Es ergab sich dabei, dass die Kohle im Gleichgewicht mit einer etwa 0·01 norm. *NaOH*-Lösung 0·05 Millimole *NaOH* pro Gramm adsorbierte. Es hatten sich also in der Tat saure Oxyde auf der Kohlenoberfläche gebildet.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, welche die bei der Adsorption von Säuren durch aktivierte Kohle aufgenommene Sauerstoffmenge zu bestimmen erlaubt.

2. Es wurde gezeigt, dass die bei der Adsorption von Säuren auftretende Sauerstoffaufnahme geringer ist, als es einer Äquivalenz mit der adsorbierten Säuremenge entsprechen würde.

3. Der während der Säureadsorption aufgenommene Sauerstoff wird bei der Desorption der Säure nicht freigemacht, sondern verbleibt an der Kohlenoberfläche unter Bildung von sauren Oxyden, die die Fähigkeit besitzen, $Na^{\cdot}$-Ionen aus der Lösung zu adsorbieren.

Zum Schluss benutzen wir die Gelegenheit, um Herrn Prof. A. Frumkin unseren besten Dank für die Anregung zu diesem Thema und für seine Ratschläge bei der Ausführung dieser Arbeit auszusprechen.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie, Laborat. f. physikal. Chemie.
März 1931.

Bücherschau.

Grundbegriffe der Chemie, von Dr. E. Rabinowitsch. Mit 2 Figuren. Sammlung Göschen. Berlin und Leipzig 1930. Preis geb. M. 1.80.

Das Buch von E. Rabinowitsch bildet eine ausgezeichnete Einführung in die Grundbegriffe der Chemie. Es ist sachgemäss gegliedert und sehr klar geschrieben. Der Überblick und die Darstellungsgabe des Autors lassen überall das Wesentliche deutlich hervortreten. Der Standpunkt entspricht durchweg dem neuesten Stande der Wissenschaft, wobei mit Kritik die Ergebnisse der Atomforschung der letzten beiden Jahrzehnte herangezogen sind. Der Nachdruck ist dabei stets auf das Begriffliche gelegt und nicht auf die Vermittlung chemischer Tatsachen. Es ist natürlich, dass auf diese Weise physikalische Gesichtspunkte eine grosse Rolle spielen. Jedem, der sich in das Verständnis der Chemie einarbeiten will, sei dies Bändchen angelegentlichst empfohlen; aber nicht nur der Studierende wird aus dem Buche Nutzen ziehen, sondern auch der Chemiker älterer Richtung wird in manchen moderneren Kapiteln bei der Lektüre etwas gewinnen. *Bonhoeffer.*

Tabellen der Zucker und ihrer Derivate, von Hans Vogel und Alfred Georg. Julius Springer, Berlin 1931. Preis geh. M. 120, geb. M. 126.

Mit der gewaltigen Entwicklung der Zuckerchemie in den letzten 10 Jahren hat die Registrierung der unzähligen neuen Verbindungen bisher nicht Schritt gehalten. Die 4. Auflage des „Beilstein" umfasst nur die Literatur bis 1910 und das Ergänzungswerk reicht bis 1920, berücksichtigt also die fruchtbarste Epoche dieses Gebietes überhaupt nicht. Ausserdem bedingt die Nomenklatur dieses Handbuches eine Zerreissung dieses Kapitels, so dass eine schnelle Orientierung auch über die früheren Dezennien der Zuckerchemie bis heute noch nicht möglich war.

Das vorliegende Tabellenwerk schliesst somit eine in den letzten Jahren ausserordentlich fühlbar gewordene Lücke und dürfte daher von allen denjenigen, welche in der Wissenschaft oder Industrie sich mit der Zuckerchemie zu beschäftigen haben, sehr begrüsst werden. Es bringt auf 663 Seiten in 82 Tabellen das gesamte Material, welches bis zum 31. Dezember 1929 zur Veröffentlichung gelangt ist. Die Tabellen enthalten Angaben über die Konstitutionsformeln, das Vorkommen, die Bildung und Darstellung der Verbindungen, über ihre Kristallform, ihren Schmelzpunkt, Siedepunkt und ihre spezifische Drehung, sowie ihre Löslichkeitsverhältnisse. Auch die Anführung analytischer Merkmale und Besonderheiten ist nicht vergessen worden. Man gewinnt also in aller Kürze einen vollständigen Überblick über das gewaltige Tatsachenmaterial. Das Aufsuchen einer bestimmten Verbindung oder Verbindungsklasse wird durch ein Tabellen- und ein ausführliches Namenverzeichnis ohne Zeitverlust ermöglicht. Das von den Autoren erstrebte Ziel, „dem Forscher und Techniker zu ermöglichen, sich schnell über das ihn interessierende Kapitel der Zuckerchemie zu orientieren", ist in vollem Umfang und in vorbildlicher Weise erreicht. Die Zuckertabellen sollten in keinem Laboratorium und in keiner Bibliothek fehlen.

Ohle.